

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneten Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargestellte Thatsache, dafs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit ¹⁾ als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine grofse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIV.

Jod u. s. w. halten $+$ Elektricität gebunden; die sogenannten elektropositiven Stoffe, Faraday's Kationen, wie Wasserstoff und Metalle dagegen halten $-$ Elektricität.

Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die $+$ Elektricität des ersteren mit der $-$ Elektricität des letzteren zu Wärme. So bilden Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung Wasser und Feuer (Taf. I Fig. 1) und man kann diesen Act als eine Zersetzung durch doppelte Affinität betrachten. Uebrigens beweisen die Versuche über die Menge der bei der Verbrennung verschiedener Stoffe entwickelten Wärme, daß nicht alle hiebei frei werdende Wärme von der Verbindung der beiden Elektricitäten herrührt. So erzeugt, nach Despretz ¹⁾, dieselbe Menge Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit Phosphor, Eisen, Zinn, Blei und Zink ungefähr noch einmal so viel Wärme, als bei ihrer Verbindung mit Wasserstoff. Da nun dieselbe Menge von Sauerstoff nur dieselbe Menge von $+$ Elektricität enthalten und hiermit nur dieselbe Menge von Wärme erzeugen kann, so muß man entweder annehmen, daß bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff nicht alle $+$ Elektricität des ersteren zur Wärmebildung verwendet, oder daß bei seiner Verbindung mit Phosphor und jenen Metallen noch auf andere Weise Wärme entwickelt wird. Erstere Annahme ist in sofern unwahrscheinlich, als der Wasserstoff dem Sauerstoff so entgegengesetzt ist, und sich mit ihm zu gleichen Atomen verbindet, während bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Phosphor und jenen Metallen zum Theil mehr als ein Atom Sauerstoff auf 1 Atom der brennbaren Substanz kommt, und also gerade hier am ersten die Vermuthung zulässig wäre, daß nicht alle $+$ Elektricität des Sauerstoffs durch die $-$ Elektricität der in kleiner Atomenzahl sich verbin-

1) *Annal. de chimie et de physique*, T. XXXVII p. 180. (Ann. Bd. XII S. 519.)

denden Körper gesättigt werden könnte. Außerdem widersprechen jener Annahme die Versuche von Faraday, nach welchen ein Atom Metalloxyd derselben Menge von Elektrizität zur Zersetzung bedarf, wie ein Atom Wasser. Daher scheinen obige Thatsachen zu der Annahme zu nöthigen, daß der Phosphor und jene Metalle außer —Elektrizität zugleich viel Wärme chemisch gebunden enthalten, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und sich derjenigen zugesellt, welche durch die zwei Elektrizitäten zusammengesetzt wird.

Bei einer solchen Verbindung von zwei Stoffen wird deshalb keine oder nur geringe Elektrizitätsentwicklung wahrgenommen, weil beide Elektrizitäten sich sogleich unmittelbar zu Wärme vereinigen. Die schwachen elektrischen Strömungen, welche bei solchen Verbindungen besonders Becquerel und De la Rive wahrgenommen haben, wenn sie die sich verbindenden Stoffe mit den Enden des Galvanometers verbanden, machen es jedoch wahrscheinlich, daß sehr kleine Mengen der beiden Elektrizitäten, vielleicht durch dazwischen gelagerte nicht leitende Materie an der unmittelbaren Verbindung gehindert, den weiteren Weg des Galvanometerdrahts zu ihrer Vereinigung wählen, wobei immer aus dem Anion +Elektrizität und aus dem Kation —Elektrizität in den Draht übergeht.

Auch die Verbindungen der einfachen Stoffe können noch + oder — Elektrizität gebunden enthalten. Da z. B. in den Sauerstoffsäuren mehrere Atome Sauerstoff mit einem Atom Radical verbunden zu seyn pflegen, so reichte die — Elektrizität des letzteren zur Sättigung der +Elektrizität des Sauerstoffs nicht hin, und die Verbindung behält diesen Rest der +Elektrizität gebunden. In den salzfähigen Metalloxyden scheint die + Elektrizität des Sauerstoffs für die — Elektrizität des Metalls nicht hinzureichen, und der Rest der letzteren bleibt in der Salzbasis gebunden zurück.

Betrachten wir nun die Zersetzung der Verbindungen wägbarer Stoffe theils durch Wärme, theils durch das Hinzutreten anderer wägbarer Stoffe:

Als Beispiel des ersten Falls diene die von Pouillet gefundene Thatsache, daß beim Verdampfen einer Auflösung von Alkali in Wasser der Rückstand $+$ Elektricität zeigt, beim Verdampfen einer Auflösung von Säure in Wasser $-$ Elektricität. Das Wasser ist, nach der gewöhnlichen Bezeichnung, elektronegativer als ein Alkali, elektropositiver als eine Säure. Bei seiner Verbindung mit einem Alkali tritt, nach der hier vorgelegten Theorie, $+$ Elektricität des Wassers mit $-$ Elektricität des Alkalis zusammen. Wird ein Theil des Wassers vom Alkali durch Verdampfung getrennt, so nimmt es ohne Zweifel den größten Theil der ihm zukommenden $+$ Elektricität unmittelbar aus der Flüssigkeit mit sich, aus welcher zugleich das sich concentrirende, also gewissermaßen frei werdende Alkali $-$ Elektricität aufnimmt; es scheint aber ein Theil des Wassers Dampfgestalt anzunehmen, bevor es die nöthige $+$ Elektricität aufgenommen hat, und sie erst durch Zerlegung der ruhenden Elektricität der Luft völlig zu erhalten; und indem das bis zu einem gewissen Punkt vom Wasser getrennte Alkali aus der Flüssigkeit die ihm zukommende $-$ Elektricität aufnimmt, bleibt $+$ Elektricität in der Flüssigkeit übrig. — Eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit Wasser und Säure.

Als Beispiel einer Zersetzung durch Hinzutreten eines wägbaren Stoffs diene die in practischer Hinsicht wichtigste, die Zersetzung des Wassers durch Zink, bei Gegenwart einer Säure. Während sich hier der Sauerstoff des Wassers mit dem Zink zu Zinkoxyd vereinigt, nimmt der Wasserstoff die $-$ Elektricität auf, die im Zink enthalten ist, und bei dessen Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und wird so zu Wasserstoffgas wieder hergestellt. Auch diese Zersetzung kann als durch dop-

pelte Affinität hervorgebracht angesehen werden (Taf. I Fig. 2).

Bei diesem Prozesse, den wir als einen *rein chemischen Proceß* unterscheiden wollen, wird keine Elektrizitätsentwicklung wahrgenommen, weil die aus dem Zink freiwerdende — Elektrizität unmittelbar an den Wasserstoff übertritt, und von diesem gebunden wird. Hierbei muß, während das Sauerstoffatom des sich zersetzenden Wassers einen Punkt des Zinks berührt, das Wasserstoffatom des Wassers den zunächst liegenden berühren, um aus dem Zink die — Elektrizität aufnehmen zu können; denn befände sich das Sauerstoffatom zwischen dem Zink und dem Wasserstoffatom (Taf. I Fig. 3), so würde hierdurch die Ueberführung der — Elektrizität vom Zink zum Wasserstoff gehindert oder erschwert werden, da der Sauerstoff als ein Nichtleiter zu betrachten ist.

Befindet sich in der wässrigen Flüssigkeit neben dem Zink Kupfer, beide metallisch verbunden (Taf. I Fig. 4), so tritt die *galvanisch-chemische* Wirkung ein; es entwickelt sich nämlich das Wasserstoffgas (einem großen Theile nach), statt am Zink, am Kupfer, und es geht +Elektrizität vom Kupfer durch die metallische Verbindung zum Zink, oder, was dasselbe ist, — Elektrizität vom Zink zum Kupfer. Diese galvanisch-chemische Wirkung ist folgendermaßen zu erklären: Die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, daß sich die Sauerstoffatome des zunächstliegenden Wassers dem Zink zukehren, um sich an möglichst vielen Punkten mit dem Zink zu vereinigen. Ohne Zweifel pflanzt sich diese Stellung der Atome des Wassers vom Zink bis zum Kupfer fort, so daß immer ein Wasserstoffatom des einen Wasseratoms neben ein Sauerstoffatom des anderen Wasseratoms kommt (Taf. I Fig. 5). Indem sich nun alle Sauerstoffatome gegen das Zink richten, ist das Wasserstoffatom des das Zink berührenden Wassers durch ein Sauerstoffatom vom Zink getrennt. Während sich nun die-

ses Sauerstoffatom mit dem Zink vereinigt, und als Zinkoxyd in der Säure löst, tritt das freigewordene Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom des nächsten Wasseratoms, und so weiter in der ganzen Reihe der Wasseratome zwischen der Zinkfläche und der Kupferfläche, so daß an letzterer ein Wasserstoffatom frei wird. Nunmehr befinden sich alle Wasserstoffatome des Wassers dem Zink und alle Sauerstoffatome dem Kupfer zugekehrt (Taf. I Fig. 6); allein die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt augenblickliche Umdrehung sämtlicher Wasseratome um einen halben Kreis, so daß jetzt wieder die Sauerstoffatome dem Zink zugekehrt sind, und der vorige Proceß, d. h. Bildung von Zinkoxyd, Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in den Wasseratomen und Freiwerden des Wasserstoffs am Kupfer, erfolgt von Neuem, hierauf wieder Umdrehung der Wasseratome um einen halben Kreis u. s. f. Diese Umdrehungen der Wasseratome um einen halben Kreis erfolgen wahrscheinlich abwechselungsweise nach entgegengesetzten Richtungen, so daß man annehmen kann, die sich gegen die Zinkfläche begebenden Sauerstoffatome und die sich gegen die Kupferfläche begebenden Wasserstoffatome drehen sich in Schlangenlinien um einander (Taf. I Fig. 7), kurz, um mich möglichst deutlich auszudrücken, so auffallend auch der Vergleich erscheinen mag, sie machen die Bewegung, die beim Tanz die große Chaine genannt wird. Es ist also die Erscheinung des Wasserstoffs an der Kupferfläche auf ähnliche Weise von einer Uebereinanderschiebung der Atome abzuleiten, wie diese schon längst Grotthufs und W. Henry bei der Zersetzung wässriger Flüssigkeiten durch elektrische Ströme angenommen hatten, nur daß die schlangenförmige Durcheinanderschiebung naturgemäßer seyn möchte, als die von jenen Gelehrten angenommene gerade Uebereinanderschiebung.

Das an der Kupferfläche sich abscheidende Was-

serstoffatom erhält die zu seinem Bestande nöthige — Elektricität auf einem Umweg, indem die aus dem Zink, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff freiwerdende — Elektricität aus diesem durch den metallischen Leiter zum Kupfer und so zum Wasserstoff übergeht; oder, was dasselbe ist, der Wasserstoff nimmt aus der ruhenden Elektricität des Kupfers die — Elektricität auf, während die + Elektricität der — Elektricität des Zinks entgegengeht und sich mit dieser ausgleicht. Es geht — Elektricität vom Zink durch den Leiter zum Kupfer, oder, was dasselbe ist, + Elektricität vom Kupfer durch den Leiter zum Zink.

Somit kommen bei der galvanisch-chemischen Wirkung zwei Schwierigkeiten in Betracht, von welchen man voraussetzen sollte, daß sie die galvanisch-chemische Wirkung hindern müßten; nämlich die Uebereinanderschichtung der Atome in der Flüssigkeit, und der weite Weg, den die — Elektricität im metallischen Leiter zu machen hat. Letztere Schwierigkeit ist bei der großen Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher die Elektricität die Metalle durchdringt, kaum anzuschlagen. Die Schwierigkeit der Uebereinanderschichtung kann bei der Beweglichkeit der Theile einer Flüssigkeit ebenfalls nicht für bedeutend erachtet werden; doch zeigt sich ihr Einfluß in sofern deutlich, als, je dicker die Schicht der Flüssigkeit zwischen beiden Metallen ist, sich die galvanisch-chemische Wirkung, und also die Entwicklung des Wasserstoffgases am Kupfer, um so geringer äußert, und daher die galvanischen Apparate um so kräftiger sind, je kleiner die Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Metallen.

Diese beiden Schwierigkeiten werden, wie gesagt, überwunden durch die Affinität des Zinks zum Sauerstoff, wodurch alle Sauerstoffatome dem Zink genähert, die Wasserstoffatome abgewendet werden, und wodurch also der unmittelbare Uebergang der im Zink freiwerdenden — Elektricität zum Wasserstoff, der von dem

Zink durch ein Sauerstoffatom getrennt ist, erschwert wird. Die — Elektricität macht leichter den Umweg durch's Kupfer, und die Atome schieben sich leichter übereinander, als die — Elektricität vom Zink durch das Sauerstoffatom zum Wasserstoff tritt.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich zugleich die schnellere Oxydation und Auflösung des Zinks, wenn es mit Kupfer in Berührung steht, weil dann das Zink an allen Punkten seiner Oberfläche den Sauerstoff aufnehmen kann, während es bei Abwesenheit des Kupfers an vielen Punkten seiner Oberfläche auch mit dem Wasserstoff in Berührung treten müßte, um ihm die — Elektricität abzutreten.

Eben so erklärt sich hieraus der Schutz, welchen ein sogenanntes elektropositives Metall, wie Zink, einem elektronegativeren, wie Kupfer, in einer Flüssigkeit gewährt. Denn die größere Affinität des ersteren gegen die elektronegativen Bestandtheile der Flüssigkeit, wie Sauerstoff, Säuren u. s. w. bewirkt, daß sich sämtliche Atome dieser elektronegativen Bestandtheile gegen dasselbe und alle Atome der elektropositiven Bestandtheile, wie Wasserstoff, Alkalien u. s. w., gegen das elektronegativere Metall richten, dieses also mit dem Sauerstoff, Säuren u. s. w. außer Berührung gesetzt wird, also auch keine Verbindung damit eingehen kann.

Dem oben ausgesprochenen Grundsatz entgegen, daß die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung bedingt, diejenige überwiegt, durch welche die rein chemische Wirkung hervorgebracht wird, bemerkt man allerdings meistens, daß sich beide Wirkungen zugleich äußern, daß z. B. sich nicht bloß am Kupfer, sondern zugleich auch am Zink Wasserstoffgas entwickelt. Die Ursache dieser Erscheinung ist von De la Rive ¹⁾ ermittelt worden; nach seinen Versuchen löst sich gereinigtes

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 221.

Zink viel langsamer in verdünnter Schwefelsäure, als käufliches, sofern letzteres kleine Mengen fremdartiger Metalle enthält, daher auch gereinigtes Zink durch Zusammenschmelzen mit geringen Mengen anderer Metalle schneller löslich wird. Die hierdurch erzeugten Legirungen sind stellenweise durch das übrige Zink vertheilt, ziehen den Sauerstoff des Wassers weniger kräftig an, so daß sich an diesen Stellen der Zinkfläche der Wasserstoff anlagert, um die — Elektricität aufzunehmen. Somit ist auch die rein chemische Wirkung, streng genommen, einem großen Theile nach galvanisch-chemisch, nur daß sie sich nicht an zwei getrennten Metallen, sondern an verschiedenen gearteten Stellen eines und desselben Metallstücks äußert. Je geringere Affinität die beigemengten Legirungen gegen den Sauerstoff äußern und je mehr sie betragen, desto mehr muß sich diese *örtliche galvanisch-chemische Wirkung*, und also Entwicklung des Wasserstoffs am Zink einstellen; und dieses wird zunehmen bei vergrößerter Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen Zink und Kupfer, womit die Schwierigkeit der Uebereinanderschiebung vermehrt wird.

Wie mit Zink, Wasser und Kupfer, verhält es sich in allen übrigen Fällen, wo zwei sich berührende Leiter in einer Flüssigkeit befindlich sind, und der eine dieselbe durch Aneignung eines ihrer Bestandtheile zersetzt. Jedesmal führt derjenige Leiter, welcher aus der Flüssigkeit den sogenannten elektronegativeren Bestandtheil, das Anion, aufnimmt, zum andern durch die metallische Verbindung — Elektricität über und an diesem letzteren setzt sich der ausgeschiedene elektropositive Bestandtheil der Verbindung, das Kation, ab. Kurz dasjenige Metall, welches von der Flüssigkeit angegriffen wird, d. h. Sauerstoff, Chlor, Schwefel oder einen ähnlichen elektronegativen Stoff aufnimmt, verhält sich, nach dem gewöhnlichen Ausdruck, als das elektropositive. Dieses beweisen fast alle Versuche ausgezeichneter Physiker, von

denen ich vorzüglich De la Rive ¹⁾ und Fechner ²⁾ nenne. Einzelne Ausnahmen, wie sie De la Rive bei Anwendung von zwei Flüssigkeiten fand, dürften, nach der hier vorgelegten Theorie, auch wohl eine genügende Erklärung erhalten.

Die mehrfach beobachteten Umkehrungen des elektrischen Stroms scheinen vorzüglich dann zu erfolgen, wenn sich das sogenannte elektropositive Metall durch Aufnahme von Bestandtheilen der Flüssigkeit mit einer äußerst dünnen, aber festen Schicht bedeckt, welche die fernere Wirkung des darunterliegenden Metalls auf die Flüssigkeit hindert, wo dann das elektronegativere Metall seine schwächere Affinität zum elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit geltend macht. So möchte sich Blei neben Kupfer in Salpetersäure mit salpetersaurem Bleioxyd, und Eisen mit wasserfreiem Eisenoxyd ³⁾ überziehen.

Wenn es sich findet, daß Zink mit Platin eine stärkere elektrische Strömung bewirkt, als mit Kupfer, und mit diesem eine stärkere, als mit Eisen, so ist dieses aus der verschiedenen Affinität dieser drei Metalle gegen den Sauerstoff zu erklären, vermöge welcher sie mit verschiedener Kraft die Sauerstoffatome gegen sich zu richten

1) *Mem. de la soc. de phys. de Geneve*, T. IV p. 285. (*Annal.* Bd. XV S. 98 und 122, Bd. XXXVIII S. 506 und Bd. XXXX S. 355 und 515.)

2) *Schweigg. Journal*, Bd. LIII S. 129.

3) Faraday's Erklärung d. Versuche von Schönbein, Wetzlar u. A. über die Wirkung der concentrirten Salpetersäure auf Eisen scheint mir die genügendste. Das durch dieselbe erzeugte, dem Eisenglanz zu vergleichende Eisenoxyd zeigt eine ähnliche Schwerlöslichkeit, wie das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxyd. In diesem schwerlöslichen Zustande erhält man das Eisenoxyd als ein dunkelrothes Pulver, wenn man gepulverten Kupferkies erst mit wenig concentrirter Salzsäure, dann allmählig mit viel concentrirter Salpetersäure übergießt, das Gemisch einige Tage sich selbst überläßt und zuletzt erwärmt. Das erzeugte Eisenoxyd löst sich erst bei mehrtägigem Kochen in Salzsäure auf.

suchen, und also in verschieden hohem Maasse dem Zink entgegenwirken, so daß dieses bloß im Verhältnisse dieser Kraftdifferenz sich des Sauerstoffs zu bemächtigen vermag, und daher bei Platin in derselben Zeit mehr Sauerstoff aufnimmt und mehr Elektrizität entwickelt, als beim Kupfer oder Eisen, vorausgesetzt, daß diese Metalle gleich blank sind, und gleiche Oberfläche haben, denn diese beiden Umstände haben wegen der Ueberführung der —Elektrizität zum Wasserstoff Einfluß auf die galvanisch-chemische Wirkung.

Mangan- und Blei-Hyperoxyd verhalten sich deshalb als sehr elektronegative Stoffe, weil sie Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten, welcher an ihnen frei wird, und weil diese Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff die Uebereinanderschichtung begünstigt; das mehr oder weniger reducirte Mangan oder Blei nimmt dann die —Elektrizität auf.

Es behält daher auch nach dieser Theorie die elektrische Spannungsreihe der Metalle ihren Werth, nur daß, wie bereits mehrfache Versuche dargethan haben, diese Reihe sich je nach der Natur der Flüssigkeiten abändert, weil hiernach bald das eine, bald das andere Metall geneigter ist, den sogenannten elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit aufzunehmen.

Hiermit wären die Erscheinungen der *gewöhnlichen einfachen galvanischen Kette* beleuchtet, oder des Falls, wo zwei Metalle unter sich und zugleich mit einer Flüssigkeit in Berührung sind. Wenden wir uns weiter zu der Bucholz'schen *Kette* oder dem Fall, wo ein Metallstück von zwei sich berührenden verschiedenen Flüssigkeiten zugleich umgeben ist, und darauf chemisch einwirkt. Zuerst fand Bucholz ¹⁾, daß, wenn man auf eine noch warme, nicht ganz gesättigte Lösung von Zinn in Salzsäure Wasser gießt, so daß oben eine sehr verdünnte Lösung entsteht, und ein Stück Zinn in beide Flüs-

1) Gehlen, Neues allgemein. Journ. der Chemie, Bd. III S. 324 und 423.

sigkeiten eintaucht, sich in der oberen Schicht Zinn an das Zinnstück absetzt, während sich Zinn in der unteren Schicht auflöst. Hier ist anzunehmen, dafs, wiewohl die Affinität des Zinns zum Sauerstoff an und für sich überall dieselbe ist, diese doch in der unteren *warmen* und *concentrirten* Schicht durch die hier stärker einwirkende prädisponirende Affinität der Salzsäure zum Zinnoxydul gesteigert ist, dafs daher wieder durch Uebereinanderschieben der Zinn- und Sauerstoffatome des bereits gelösten Zinnoxyduls unten Sauerstoff an das Zinn tritt, welches als Oxydul die concentrirtere wärmere Säure sättigt, während sich in der oberen Schicht die durch Uebereinanderschiebung frei gemachten Atome Zinn absetzen und hier die — Elektricität aufnehmen, welche in dem unteren Theil des Zinnstabes durch Oxydation des Zinns frei wird.

Ferner fand Bucholz ¹⁾, dafs ein Kupferstab, unten in wäfsrigem, neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd, oben in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure befindlich, sich oben auflöst und unten mit metallischem Kupfer bedeckt. Hier bewirkt die freie Säure in der oberen Schicht durch prädisponirende Affinität zum Kupferoxyd, Oxydation des Kupfers durch den Sauerstoff des Wassers, dessen Wasserstoffatom, durch Uebereinanderschiebung in die untere Flüssigkeit gelangt, hier den Sauerstoff des Kupferoxyds aufnimmt, und das Kupfer metallisch am Stabe ausscheidet, wo es die durch die Oxydation im oberen Theil frei gewordene — Elektricität aufnimmt. Auf dieselbe Weise erklärt sich die von Bucholz beobachtete Fällung des Silbers aus wäfsrigem salpetersauren Silberoxyd an einen Silberstab, und des Bleis aus salpetersaurem Bleioxyd an einen Bleistab, wenn die obere Schicht aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Wirkung in diesen Fällen wird so lange dauern, bis die untere Säure so

1) Gehlen, Journ. f. Chemie, Physik u. Mineralogie, Bd. V S. 127.

viel Oxyd verloren, und die obere Säure so viel Oxyd aufgenommen hat, daß in beiden Schichten das Oxyd zur Säure in gleichem Verhältniß steht, wofern nicht die verschiedene Verdünnung eine kleine Abweichung bedingt.

Einige andere von Bucholz beobachtete Fälle, z. B. daß, wenn die untere Schicht aus neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd und die obere aus reinem Wasser besteht, der Kupferstab sich ebenfalls oben oxydirt, und unten mit reducirtem Kupfer bedeckt, verdienen erst noch eine genauere Prüfung nach allen Umständen. Besonders scheint mir die Schichtung der zwei Flüssigkeiten über einander, nicht mit einer solchen Vorsicht vorgenommen worden zu seyn, daß sich nicht dem Wasser etwas Metalllösung beigemischt und dasselbe in eine verdünnte Lösung verwandelt hätte. Wenn man z. B. in den einen Schenkel und den unteren Theil der unten näher zu beschreibenden Schenkelföhre (Taf. I Fig. 11) eine Lösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt, und in den andern Schenkel Wasser, mit der Vorsicht, daß keine Vermischung eintritt, und dann in die Flüssigkeit beider Schenkel die zwei Enden eines Kupferdrahts eintaucht, so erfolgt keine Auflösung des Kupfers im Wasser und keine Reduction desselben in der Kupferlösung, außer wenn man dem Wasser etwas Säure oder etwas Kupferlösung beimischt.

Die Erklärung von Zamboni's zweielementiger Säule bleibe vor der Hand ausgesetzt, theils weil sie nur einen schwachen und schnell vorübergehenden elektrischen Strom liefert, theils weil dessen Richtung von Zamboni und von Erman entgegengesetzt angegeben wird, und Wetzlar's Versuche (Schweigg. Journal, Bd. LVIII S. 302) diese Erscheinung überhaupt zweifelhaft machen.

Bei den, namentlich von De la Rive beobachteten elektrischen Strömungen, bloß durch Berührung von zwei

Flüssigkeiten, wie Vitriolöl und Salpetersäure, hervorgebracht, ist ebenfalls eine Uebereinanderschlebung der Säuren und des Wassers denkbar.

Die Verstärkung des elektrischen Stroms durch Vervielfältigung der Plattenpaare, wie sie in den Volta'schen Apparaten stattfindet, erklärt sich folgendermaßen:

Nehmen wir vor der Hand an, daß sich zwei Plattenpaare in zwei mit Flüssigkeit gefüllten Zellen befinden, und daß das Kupfer der Zelle 1 mit dem Zink der Zelle 2 metallisch verbunden ist (Taf. I Fig. 9). So lange die Kette nicht geschlossen, also das Zink der Zelle 1 mit dem Kupfer der Zelle 2 nicht verbunden ist, so ist fast bloß die reine chemische Wirkung möglich. Zwar könnte das Zink der Zelle 2 die in ihr freierwerdende — Elektrizität in das Kupfer der Zelle 1 überführen, aber da die im Zink der Zelle 1 freierwerdende — Elektrizität keinen anderen Ausweg hat, als unmittelbar an den Wasserstoff der Zelle 1, so wird dieser hier am Zink entwickelt, und da der in der Zelle 2 freierwerdende Wasserstoff die ihm gebührende — Elektrizität nicht von der einzeln stehenden Kupferplatte dieser Zelle erhalten kann, so muß er ihn unmittelbar von dem Zink aufnehmen, sich also ebenfalls an diesem entwickeln. Aber selbst bei ungeschlossener Kette ist eine ganz schwache galvanisch-chemische Wirkung anzunehmen; vermöge welcher eine sehr geringe Menge Wasserstoff der Zelle 1 an das Kupfer derselben tritt, und — Elektrizität vom Zink der Zelle 2 aufnimmt, und eben so ein sehr geringer Theil des in der Zelle 2 freierwerdenden Wasserstoffs an das Kupfer derselben tritt, aus dessen ruhender Elektrizität — Elektrizität aufnimmt und + Elektrizität frei macht. Hierdurch entsteht eine bei zwei Zellen nur äußerst schwache elektrische Ladung, bei welcher das Kupfer der Zelle 2 wenig + Elektrizität, und das Zink der Zelle 1, weil sich an diesem nicht al-

ler Wasserstoff dieser Zelle entwickelte, und also von der frei gewordenen — Elektricität ein kleiner Theil übrig bleibt, wenig — Elektricität enthält. Die Ursache dieser, wenn gleich sehr schwachen, Ladung ist wiederum in der Affinität des Zinks gegen den Sauerstoff zu suchen, wodurch die Sauerstoffatome gegen das Zink gekehrt und der Uebergang der — Elektricität vom Zink zum Wasserstoff erschwert wird, welche Kraft, da sie doppelt, an zwei Zinkplatten zugleich wirkt, sogar die Zersetzung von etwas ruhender Elektricität im Kupfer der zweiten Zelle veranlaßt. Mit der Zunahme der Plattenpaare und Zellen wirkt diese Kraft in immer größerer Intensität, so daß im äußersten Kupfer immer mehr + Elektricität frei gemacht wird, und sich im äußersten Zink immer mehr — Elektricität anhäuft.

Wird dagegen der aus zwei Plattenpaaren bestehende Apparat geschlossen (Taf. I Fig. 10), dann ist die galvanisch-chemische Wirkung in vollem Maasse möglich. Der Wasserstoff der Zelle 1 nimmt die — Elektricität auf, die ihm vom Zink der Zelle 2 durch das Kupfer der Zelle 1 zugeführt wird, und entwickelt sich an diesem; und der Wasserstoff der Zelle 2 nimmt vom Kupfer dieser Zelle die — Elektricität auf, die dieses vom Zink der Zelle 1 mittelst des Schließungsdrahts erhält. Da oben angenommen wurde, daß bei einem Plattenpaar die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung veranlaßt, größer ist, als die sich dieser Wirkung entgensetzenden Hindernisse, so muß bei zwei Plattenpaaren und zwei Zellen diese die galvanisch-chemische Wirkung bedingende Kraftdifferenz doppelt so groß seyn, da hier zwei Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, nach derselben Richtung wirken. Die Folge hievon muß seyn:

- 1) Daß in beiden Zellen gleichmäßig die rein chemische Wirkung (in Vergleich mit einer Zelle) ab- und die galvanisch-chemische Wirkung zunimmt.

2) Dafs der erzeugte elektrische Strom, der sich durch den Schließungsdraht begiebt, kräftiger ist, und Hindernisse, die sich seinem Durchgange entgegen setzen, eher überwindet, also eine gröfsere Spannung besitzt.

Mit Vermehrung der Plattenpaare und Zellen müssen diese beiden Erfolge in immer gröfserem Maafse eintreten, die rein chemische Wirkung mufs bei geschlossener Kette am Ende beinah aufhören, und die Spannung des elektrischen Stroms einen solchen Grad erhalten, dafs er die Luft in Funken zu durchschlagen vermag.

Aus Faraday's trefflichen Untersuchungen geht hervor, dafs, wie grofs auch die Zahl der Plattenpaare sey, die durch den Schließungsdraht strömende Elektrizität nie ganz so viel Atome Wasser zu zersetzen vermag, als in derselben Zeit in einer einzigen Zelle des Apparats Atome Wasser zersetzt oder Atome Zink oxydirt werden; dafs also die Menge der durch den Schließungsdraht gehenden Elektrizität immer unter derjenigen bleibt, die durch Oxydation des Zinks in einer einzigen Zelle erzeugt werden würde, wenn nicht neben der galvanisch-chemischen Wirkung auch noch die rein chemische Wirkung stattfände; dafs sich jedoch mit Vermehrung der Plattenpaare die erhaltene Elektrizität immer mehr diesem Punkt nähert. Diese Erfahrung entspricht ganz der hier vorliegenden Theorie; denn wie viel Plattenpaare man auch verbinden möge, so kann doch immer nur die — Elektrizität der äufsersten Zinkplatte durch den Schließungsdraht zur äufsersten Kupferplatte übergehen; sämtliche in den übrigen Zellen entwickelte — Elektrizität gelangt nicht in den Schließungsdraht, sondern geht nur vom Zink zum Kupfer der nächsten Zelle über, um sich hier mit dem daselbst entwickelten Wasserstoff zu vereinigen. So viel Plattenpaare und Flüssigkeitsschichten, so viel getrennte Strömungen finden statt, und wenn man eine sich berührende Kupfer- und Zinkplatte an irgend ei-

einem Orte des Apparats trennt, und durch einen Schließungsdraht vereinigt, so erhält man in diesem dieselbe Strömung, wie in dem Schließungsdraht der Pole, und die beiden getrennten Platten können nun als die zwei Pole betrachtet werden. In jedem Theil des Apparats muß die Menge der von der Zinkplatte zur Kupferplatte strömenden Elektrizität gleich groß seyn; denn wollte man z. B. annehmen, in einer mittleren Zelle finde eine stärkere galvanisch-chemische Wirkung statt, als in den zwei benachbarten Zellen, so würde einerseits der in der mittleren Zelle an das Kupfer tretende Wasserstoff nicht genug — Elektrizität aus der Zelle rechts erhalten, und andererseits würde zum Kupfer der Zelle links mehr — Elektrizität gelangen, als der daselbst ausgeschiedene Wasserstoff nöthig hat. Es reguliren sich daher die Wirkungen in den verschiedenen Zellen wechselseitig, so daß in allen die galvanisch-chemische Wirkung gleich groß ist. Der Nutzen der größeren Zahl von Plattenpaaren besteht also, wie bemerkt, darin, daß die galvanisch-chemische Wirkung immer mehr die Oberhand erhält über die rein chemische (oder wohl richtiger, wegen der Heterogenität des käuflichen Zinks, über die *örtlich* galvanisch-chemische), und daß dadurch die Menge der circulirenden Elektrizität etwas vermehrt wird, jedoch *höchstens* bis zu dem oben angegebenen Punkte, und darin, daß die circulirende Elektrizität mit um so größerer Kraft ihren Weg durchläuft und Hindernisse auf demselben überwindet, kurz eine um so größere Spannung besitzt, je mehr Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, die galvanisch-chemische Wirkung geltend zu machen suchen.

Als Extreme der durch chemische Elektrizität wirkenden Apparate lassen sich einerseits Hare's Deflegator und ähnliche Apparate, andererseits die Zamboni'sche oder sogenannte trockne Säule betrachten. Erstere, aus einem einzigen Plattenpaare von sehr großer Ober-

fläche bestehend, äussern, wegen der grossen Menge der circulirenden Elektricität alle die Wirkungen am auffallendsten, bei welchen der elektrische Strom keine Hindernisse auf seinem Wege zu überwinden hat, also keiner grossen Spannung bedarf, wie dieses Faraday genügend auseinandergesetzt hat. Bei der Zamboni'schen Säule kann die Menge der Elektricität nur gering seyn, theils wegen der gewöhnlich nur geringen Oberfläche der einzelnen Plattenpaare, theils, und vorzüglich, wegen der geringen chemischen Wirkung, welche die kleine Menge Feuchtigkeit in den Papierscheiben auf das oxydirbarere Metall ausübt; aber die grosse Zahl der Paare kann der entwickelten Elektricität eine grosse Spannung ertheilen. Ist die Säule nicht geschlossen, so tritt in längerer Zeit die oben auseinandergesetzte Anhäufung von Elektricität in den Polplatten ein, von geringer Menge, aber hinreichender Spannung, um bei der Schliessung Funken zu geben. Der hierauf folgende Strom kann wegen der geringen chemischen Wirkung der wenigen Feuchtigkeit auf das Metall nur unbedeutend seyn.

Die Zersetzung der zusammengesetzten Flüssigkeiten durch einen galvanischen Strom erklärt sich nach den dargelegten Grundsätzen folgendermassen:

Die der Zersetzung fähigen Flüssigkeiten sind wenigstens für elektrische Ströme von so geringer Spannung, wie sie durch Volta'sche Apparate von wenigen Plattenpaaren erzeugt werden, Isolatoren, und gestatten den Durchgang der Elektricität entweder gar nicht, oder, wie es durch Faraday's Versuche wahrscheinlich wird, gegen welche jedoch die neueren von Hrn. Andrews ¹⁾ sprechen, nur in sehr geringem Grade. Die Zersetzung ist zu erklären aus der Affinität der beiden Elektricitäten gegen die Bestandtheile der Flüssigkeit. Tauchen daher die zwei Polardrähte in Wasser, so verbindet sich die + Elektricität mit dem Sauerstoffatom des dem po-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXI S. 661.

sitiven Drahte zunächst liegenden Wasseratoms, und zu gleicher Zeit die — Elektrizität mit dem Wasserstoffatom des dem negativen Drahte zunächst liegenden Wasseratoms. Es ist daher in den Zwischenräumen zwischen den beiden Polardrähten wiederum eine Uebereinanderschiebung der Atome anzunehmen, wie sie oben auseinandergesetzt ist. *Der elektrische Strom geht also nicht durch die Flüssigkeit, sie ist nur scheinbar leitend*, weil sie fortwährend die hinzuströmenden Elektrizitäten absorbiert. Es geht in der zersetzterwärtenden Flüssigkeit dasselbe vor sich, wie in jeder Zelle des Apparats, durch welche die — Elektrizität ebenfalls nicht strömt, sondern durch die Verbindung mit dem Wasserstoff latent gemacht wird. Die Uebereinstimmung ist vollständig, wenn der positive Polardraht aus Zink besteht. Starre Verbindungen können für sich durch den galvanischen Strom deshalb nicht zersetzt werden, weil ihnen die Uebereinanderschiebbarkeit der Atome abgeht; nur in Berührung mit einer Flüssigkeit werden sie, nach H. Davy's Versuchen, ein wenig zersetzt. Viele Verbindungen sind, wie besonders Faraday zeigte, im starren Zustande weder Leiter noch zersetzbar; wenn sie aber durch Schmelzung Leiter werden, so werden sie auch alle (mit Ausnahme des Einfach-Jodquecksilbers) zugleich zersetzbar. Dieser Satz lässt sich nun umkehren: Wenn diese Verbindungen durch Schmelzung (welche die Uebereinanderschiebung möglich macht), durch Elektrizität zersetzbar werden, so werden sie dadurch zugleich *scheinbar* Leiter. Zersetzungsfähigkeit ohne scheinbare Leitkraft wäre nicht denkbar. Flüssige Amalgama sind *wirkliche* Leiter, und können deshalb durch den elektrischen Strom, der ungehindert durch sie hindurchgeht, nicht zersetzt werden. Warum reines Wasser schwieriger zersetzbar ist, und also scheinbar schlechter leitet, als dessen Verbindungen mit verschiedenen Stoffen, möchte im Allgemeinen daraus zu erklären seyn, dass diese Stoffe,

auf eine freilich nicht weiter anzugebende Weise, die Uebereinanderschlebung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome des Wassers erleichtern.

Es liegt kein Widerspruch darin, daß beim Zusammenbringen von Sauerstoff- und Wasserstoffgas sich unter den bekannten Bedingungen der Sauerstoff mit dem Wasserstoff und die $+$ Elektricität mit der $-$ Elektricität vereinigt, während umgekehrt durch den galvanischen Strom das Wasser in die beiden Gase zersetzt wird. Bei letzterem Vorgange kommt in Betracht, daß die beiden Elektricitäten durch einen schlechten Leiter getrennt sind, der ihre unmittelbare Vereinigung erschwert, und daß daher ihre wechselseitige Affinität nicht mit in Rechnung gebracht werden darf. Nimmt man z. B. an (Taf. I Fig. 1), die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff betrage 9, die der beiden Elektricitäten gegen einander 2, die der $+$ Elektricität zum Sauerstoff 5, die der $-$ Elektricität zum Wasserstoff 5, so betragen bei der Wasserbildung die ruhenden Affinitäten $5+5=10$, die trennenden $9+2=11$; und bei der Zersetzung des Wassers durch Elektricität betragen: die ruhende Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff 9, und die trennende $5+5=10$.

Besteht der positive Polardraht aus Zink, oder einem anderen sich unter diesen Umständen oxydirenden Metalle, so ändert sich die Erklärung des Vorganges dahin ab, daß sich die $+$ Elektricität der Säule mit der $-$ Elektricität ausgleicht, die aus dem sich oxydirenden Zink frei wird. Nimmt Tellur als negativer polarischer Leiter den Wasserstoff des Wassers auf, so ist eben so anzunehmen, daß sich die $-$ Elektricität der Säule mit der $+$ Elektricität vereinigt, die aus dem Tellur bei dessen Verbindung mit Wasserstoff frei wird. Da man nun andererseits anzunehmen hat, daß das Tellur bei seiner Verbindung mit Sauerstoff $-$ Elektricität an diesen $+$ Elektricität abgibt, so ist dieses doppelte Ver-

halten des Tellurs, daß es bald $+$, bald $-$ Elektricität hergibt, im Allgemeinen aus der von Berzelius aufgestellten Ansicht zu erklären, nach welcher es nur einen absolut elektronegativen und einen absolut elektropositiven Stoff giebt, zwischen welchen die übrigen Stoffe in einer Reihe liegen, so daß ein mehr in der Mitte der Reihe liegender Stoff, wie z. B. das Tellur, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff $-$ Elektricität abgiebt, während seine $+$ Elektricität in dem Telluroxyd gebunden bleibt, und bei seiner Verbindung mit Wasserstoff $+$ Elektricität an dessen $-$ Elektricität abgiebt, während die Hydrotellursäure die $-$ Elektricität des Tellurs zurückhält. Hiernach beweist zugleich dieses Verhalten des Tellurs, daß es, nach dem gewöhnlichen Ausdrucke, elektronegativer ist als der Wasserstoff.

Wie mit der Zersetzung des Wassers, verhält es sich mit der Zersetzung der Wasserstoffsäuren, bei welchen die $+$ Elektricität an das Radical, und die $-$ Elektricität an den Wasserstoff tritt, und mit der Zersetzung der Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w., wo sich die $+$ Elektricität an letztere Stoffe, und die $-$ Elektricität an das Metall giebt; und eben so ist bei der Zersetzung der sauerstoffsäuren Metalloxyde anzunehmen, daß die Säure diejenige $+$ Elektricität, und das Metalloxyd diejenige $-$ Elektricität aufnimmt, welche diese Körper vor ihrer Verbindung enthalten, und während der Verbindung in Gestalt von Wärme verloren hatten.

Die Versuche H. Davy's, De la Rive's und Anderer haben auf das Bestimmteste gezeigt, daß die Bestandtheile einer Flüssigkeit (den Fall mit der Bittererde ausgenommen) einzig und allein an den Polardrähten frei werden, und sich erst von hier aus in die benachbarte Flüssigkeit vertheilen können. Diese Erfahrung entspricht völlig der hier gegebenen Erklärung.

Demgemäß durchdringt ein galvanischer Strom von

geringer Spannung nicht die Flüssigkeit, welche er zersetzt, sondern seine beiden Elektricitäten werden gleich beim Eintritt in die Flüssigkeit zum Freimachen der Bestandtheile derselben verbraucht. Bei stärkerer Spannung kann ein Theil der Elektricität die Flüssigkeit durchdringen, da sie kein so vollkommener Isolator zu seyn scheint, wie starre Isolatoren; aber dieser Theil trägt dann zur Zersetzung der Flüssigkeit nichts bei, sondern erzeugt Wärme.

Gegen die hier aufgestellte Ansicht, daß ein elektrischer Strom bloß in sofern zersetzend wirkt, als er nicht durch die Flüssigkeit hindurchgeht, sondern so gleich bei seinem Eintritt in dieselbe sich mit deren Bestandtheilen vereinigt, lassen sich Zweifel erheben, welche ich einzeln durchgehen und zu beseitigen suchen will.

1) Die Erfahrung von Porret, daß wenn das Wasser, in welches die zwei Polardrähte tauchen, durch eine senkrechte Blase in zwei Theile geschieden ist, die Flüssigkeit in der negativen Abtheilung zu-, in der positiven abnimmt, scheint den Durchgang des elektrischen Stroms vom $+$ Pol zum $-$ Pol zu beweisen, durch welchen das Wasser durch die Blase getrieben wird. Allein Schweigger ¹⁾ und Dutrochet ²⁾ haben bereits gezeigt, daß diese Erscheinung durch das Freiwerden von Alkali in der andern Abtheilung, und durch die daher rührende Endosmose hervorgebracht wird. Außerdem ist zu beachten, daß zu diesem Versuche Elektricität von größerer Spannung erforderlich ist, von welcher ein Theil die Flüssigkeit durchdringt. Sollte nun das Wasser die $+$ Elektricität besser leiten, als die $-$ Elektricität, so wird die Vereinigung beider am $-$ Polardraht erfolgen, und die durch das Wasser strömende $+$ Elektricität kann dann allerdings dieses mechanisch vor sich hertreiben.

1) Schweigger's Journal, Bd. XVI S. 383 und Bd. LVIII S. 6.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVIII S. 361.

2) Wenn die zu zersetzende Flüssigkeit durch ein Metall (es sey dieß ein Draht oder eine Platte, die als Scheidewand dient) in zwei Theile getrennt ist, oder durch mehrere Metallstücke in drei und mehr Theile, so entwickelt sich bekanntlich das Sauerstoffgas nicht bloß am positiven Poldraht, sondern auch an denjenigen Flächen der Scheidewände, welche dem — Pol zugekehrt sind, und zwar wird, nach Faraday, in jeder Abtheilung gleich viel Sauerstoffgas entwickelt; und eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit dem Wasserstoffgas. Hiernach möchte es scheinen, daß ein Strom positiver Elektricität alle Abtheilungen der Flüssigkeit und alle Scheidewände durchdringt, und jedesmal beim Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit Sauerstoffgas entwickelt, und daß zu gleicher Zeit ein negativer Strom die Flüssigkeit und die Scheidewände in entgegengesetzter Richtung durchdringt, und jedesmal bei dem Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit den Wasserstoff frei macht. Aber diese gewöhnliche Ansicht widerspricht dem Wesen der beiden Elektricitäten, welche ein so großes Bestreben haben, sich zu vereinigen, und welche sich hier begegnen sollen, ohne irgend eine Vereinigung einzugehen, und mit ungeschwächter Kraft an einander vorbeigleiten sollen, um jene mehrfache Zersetzung zu bewirken. Erfolgte auch nur eine theilweise Vereinigung der sich begegnenden zwei Elektricitäten, so müßte in den dem — Pol zunächst liegenden Abtheilungen weniger Sauerstoffgas entwickelt werden, als am + Pol, wo der positive Strom noch seine ganze Stärke besitzt, und umgekehrt müßte es sich mit der Menge des Wasserstoffs verhalten, so daß in der Abtheilung am + Pol im Verhältniß zum Sauerstoff viel zu wenig Wasserstoff, und in der Abtheilung am — Pol im Verhältniß zum Wasserstoff viel zu wenig Sauerstoff frei werden müßte.

Wenn man dagegen annimmt, daß die Flüssigkeiten für schwächere Ströme Isolatoren sind, und sich die

+Elektricität des positiven Polardrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Sauerstoff zu Sauerstoffgas, und die —Elektricität des negativen Polardrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Wasserstoff zu Wasserstoffgas vereinigt, und dafs eine Uebereinanderschlebung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome stattfindet, so läfst sich leicht einsehen, dafs dann in jeder Scheidewand die ruhende Elektricität, d. h. Wärme in + und —Elektricität zerlegt werden mufs, von welcher sich die erstere mit dem Sauerstoff, die letztere mit dem Wasserstoff vereinigt, die durch das Uebereinanderschleben in der Flüssigkeit an den beiden Flächen der metallischen Scheidewand frei werden. Aus dieser Erklärungsweise geht als nothwendige Folge hervor, dafs in einer Abtheilung so viel Sauerstoffgas entwickelt werden mufs, wie in der andern; und eben so in jeder Abtheilung gleich viel Wasserstoffgas; denn indem die vom Polardraht in die Flüssigkeit tretende +Elektricität eine gewisse Menge Sauerstoff frei macht, wird die entsprechende Menge Wasserstoff durch Uebereinanderschlebung an der zugekehrten Fläche der obersten Scheidewand frei, nimmt aus dieser die entsprechende Menge —Elektricität auf, wodurch eben so viel +Elektricität frei wird, als durch den Polardraht in die Flüssigkeit trat, und wodurch dann auf der andern Fläche der Scheidewand eben so viel Sauerstoffgas entwickelt wird, als am positiven Polardraht u. s. w., dafs ferner diese öftere Unterbrechung der Uebereinanderschlebung und die Zerlegung der ruhenden Elektricität in den Scheidewänden einen gewissen Widerstand leisten, und mehr oder weniger die zersetzende Wirkung des elektrischen Stroms hemmen, sobald er eine geringere Spannung besitzt, wie die Versuche von De la Rive und Faraday zeigen, ist leicht zu begreifen; und eben so, dafs, nach De la Rive, Scheidewände von Zink die zersetzende Wirkung weni-

ger hemmen, als Scheidewände von Kupfer, und diese weniger als die von Platin. Denn die Affinität der ersten Metalle, besonders des Zinks zum Sauerstoff, mit dem sie sich daher zu vereinigen bestreben, begünstigt die Uebereinanderschichtung.

Nach dieser Erklärungsweise muß allerdings angenommen werden, daß in den Scheidewänden, da ihre ruhende Elektrizität oder Wärme zerlegt, und zur Bildung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verbraucht wird, eine Temperaturerniedrigung entsteht. Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht anstellte, hat diesen Schluß allerdings nicht bestätigt. Ich schmolz einen Platindraht in ein Luftthermometer ein, und tauchte dessen nach unten gebogene Enden in zwei mit Glaubersalzlösung gefüllte Gläser (Taf. I Fig. 12). Wurden nun die Polardrähte von einer aus 130 Plattenpaaren von 16 und mehr Quadratzoll Fläche bestehenden Volta'schen Säule des hiesigen physikalischen Cabinets, deren Benutzung mir mein geehrter Freund Muncke gestattete, in die beiden Flüssigkeiten getaucht, so erfolgte Erhitzung der Flüssigkeiten und ohne Zweifel auch des Platindrahtes, da das Thermometer beim jedesmaligen Eintauchen der Polardrähte augenblicklich stieg. Verdünnte Schwefelsäure oder Brunnenwasser statt der Glaubersalzlösung gab dasselbe Resultat.

Auch bei 10 Plattenpaaren von 1 Quadratsfuß Fläche zeigte sich noch einige Erwärmung. Dieses Ergebnis läßt sich so erklären, daß, sobald die beiden Elektrizitäten eine etwas zu große Spannung haben, nur ein Theil derselben an die Bestandtheile der Flüssigkeiten tritt, und sie in Freiheit setzt, während der andere Theil die Flüssigkeiten durchdringt, und sich theils in ihnen, theils in dem dazwischen befindlichen Draht zu Wärme vereinigt, ohne mit der Zersetzung der Flüssigkeit irgend etwas zu thun zu haben. Zur sichern Entscheidung der

Frage käme es daher darauf an, nur etwa 4 bis 5 Plattenpaare von sehr grosser Oberfläche, wie sie mir nicht zu Gebote stehen, anzuwenden.

3) De la Rive hat dadurch zu beweisen gesucht, daß die Elektrizität die Flüssigkeit durchströmt, daß er die zwei Drahtenden des Galvanometers in die der galvanischen Zersetzung dargebotene Flüssigkeit tauchte und Ableitung der Magnetnadel wahrnahm. Diese Thatsache erklärt sich jedoch gerade so wie die vorige; statt daß nämlich die Flüssigkeit durch ein Metall vollständig in zwei Theile geschieden ist, wie dieß oben der Fall war, ist sie durch die Drahtenden nur höchst unvollkommen getrennt. De la Rive hat bereits gezeigt, daß wenn eine metallische Scheidewand die Flüssigkeit nur unvollkommen trennt, an derselben auch immer Gasentwicklung stattfindet, nur in geringerem Grade. Eben so fand ich, daß die zwei Enden eines feinen Platindrahtes in eine solche Flüssigkeit zwischen den zwei Polardrähten eingetaucht, schnell mit Gasblasen bedeckt werden. Dasselbe muß also auch mit den Enden des Galvanometerdrahtes der Fall seyn, und die Ablenkung der Magnetnadel rührt hiernach von dem elektrischen Strom her, welcher in dem Galvanometerdraht durch Zerlegung seiner ruhenden Elektrizität erregt wird.

4) Nach De la Rive ¹⁾ erzeugt der elektrische Strom nicht bloß Wärme bei seinem Durchgang durch einen starren Leiter, sondern auch durch eine Flüssigkeit. Er giebt zu, daß wenn die Flüssigkeit nicht von porösen Körpern unterbrochen ist, nur in der Nähe der Polardrähte eine geringe Temperaturerhöhung wahrgenommen werde; wenn dagegen die Flüssigkeit durch Blasen in mehrere Zellen abgetheilt ist, oder wenn sie sich in einem baumwollenen Dochte befindet, und vorzüglich wenn sie im Stängel einer Pflanze enthalten ist, so tritt, nach De la Rive, eine Wärmeentwicklung selbst bis

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 257.

zum Sieden der Flüssigkeit ein. — Diese merkwürdige Thatsache erklärt sich theils daraus, dafs Elektrizität von gröfserer Spannung angewandt wurde, von der ein Theil die Flüssigkeit durchdringt und sich zu Wärme vereinigt, theils vielleicht daraus, dafs der Widerstand, welchen die feinen Zellen des organischen Gewebes der Uebereinanderschlebung der Atome entgegensetzen, eine Zerreiſung desselben, und damit eine Temperaturerhöhung durch Reibung zur Folge haben könnte.

5) Endlich scheint besonders der Umstand für den Durchgang der Elektrizitäten durch die zersetzwerdende Flüssigkeit zu sprechen, dafs, wenn sich die Polardrähte in Flüssigkeiten von verschiedener Natur befinden, welche durch ein feuchtes Medium mit einander verbunden sind, häufig Bestandtheile der Flüssigkeit des einen Pols zum andern Pol übergeführt werden. Allein die Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern findet durchaus nicht in der Ausdehnung statt, wie man dieses zufolge der bisherigen Versuche anzunehmen berechtigt war. Bei diesen Versuchen waren nicht immer die Umstände beseitigt, welche auf mechanische Weise zur Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern beitragen konnten, namentlich die Bewegung und Mischung der Flüssigkeiten durch die Gasentwicklung, die Ueberführung der einen Flüssigkeit zur andern durch gewöhnliche Haarröhrchenanziehung bei Anwendung von Amianth oder Baumwolle, und durch Endosmose bei Anwendung von Blasen.

Um diese Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern zu beleuchten, stellte ich mehrere Versuche an. Hiezu diente eine Säule von 12 Plattenpaaren von Zink und Kupfer, von 4 Zoll im Quadrat, und da, wo mit destillirtem Wasser operirt wurde, von 50 1zölligen Plattenpaaren; mit Tuchscheiben, die mit sehr verdünnter Schwefelsäure getränkt waren. Die Einwirkung der Säule auf die Flüssigkeiten fand bei 0°

bis $+10^{\circ}$ statt, und dauerte 18 bis 24 Stunden. Als Gefäß für die Flüssigkeiten diente eine Schenkelröhre (Taf. I Fig. 11), von welcher jeder Schenkel 6 Zoll hoch und 3 Linien weit war. Der Schenkel, in welchen der $+$ -Draht tauchte, heiße *a*, der Schenkel des $-$ -Drahts *c*, und der verbindende Bogen, 1 Zoll vom unteren Theil eines jeden Schenkels einnehmend, *b*. Die Polardrähte bestanden aus Platin. Es wurde jedesmal die größte Vorsicht angewandt, daß weder durch zu rasches Eingießen, noch durch zu geringes specifisches Gewicht der in *b* befindlichen Flüssigkeit eine Mischung erfolgte, weil sonst ganz verschiedene Resultate erhalten wurden. Bei Beendigung des Versuches überzeugte ich mich durch die fortdauernde Gasentwicklung, daß die Säule während des ganzen Versuches gewirkt hatte.

Versuch 1. In *a* destillirtes Wasser, mit wenig Stockmalventinktur gefärbt, in *bc* schwefelsaures Natron. Zwischen dem schwefelsauren Natron und dem Wasser befindet sich eine 3 Linien hohe Schicht mit Wasser gewaschener Baumwolle, und das Wasser ist durch eine zweite Baumwollenschicht in zwei Hälften getheilt, in deren obere der positive Draht taucht. — Die Röthung des im Wasser enthaltenen Farbstoffs geht vom $+$ -Drahte aus, und erst nachdem die obere Hälfte des Wassers völlig geröthet ist, verbreitet sich die Röthung von da in die untere.

Versuch 2. In *ab* schwefelsaures Kali, in *c* destillirtes Wasser, beide durch eine 3 Linien dicke Schicht feuchter Baumwolle getrennt. — In *c* sammelt sich viel Kali.

Versuch 3. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk, in *c* destillirtes Wasser, behutsam darüber geschichtet, ohne Baumwolle. — An den $-$ -Draht setzt sich Kalk, das Wasser ist mit Kalk gesättigt und mit einer Haut von kohlsaurem Kalk bedeckt; an der Gränze zwischen Wasser und salpetersaurem Kalk sind

lange Nadeln von Kalkhydrat angeschossen. — Derselbe Erfolg tritt ein, wenn salpetersaurer Kalk und Wasser durch eine Schicht Baumwolle geschieden sind.

Versuch 4. Wie Versuch 3, jedoch das Wasser mit wenig Curcumatinktur gefärbt, und, wie bei Versuch 1, eine Schicht Baumwolle zwischen Salzlösung und Wasser, und eine Schicht in der Mitte des Wassers. — Auch hier röthet sich zuerst vom — Drahte aus die obere Abtheilung des Wassers, und von hier aus pflanzt sich allmählig die Röthung in die untere fort. — Hält das Wasser statt der Curcumatinktur Stockmalventinktur, so verhält es sich eben so mit der grünen Färbung.

Versuch 5. In *ab* concentrirte Bittersalzlösung, in *c* Wasser, behutsam über einander geschichtet. — Der — Draht bleibt blank; an der Gränze zwischen Wasser und Bittersalzlösung setzt sich eine dicke Schicht von Bittererde ab. Also ganz wie dieses Faraday gefunden hat.

Versuch 6. In *a* Salmiak, in *bc* schwefelsaures Natron durch eine Schicht Baumwolle vom Salmiak geschieden. — In der Flüssigkeit *a* findet sich Schwefelsäure, aber in der Flüssigkeit *c* kein Ammoniak.

Versuch 7. In *a* Salmiak, in *b* Kochsalz, in *c* schwefelsaures Natron. — Nach 24 Stunden findet sich in *a* keine Spur Schwefelsäure und in *c* keine Spur Ammoniak.

Versuch 8. In *a* Kochsalz, in *b* salzsaurer Kalk, in *c* salpetersaures Ammoniak. — In der Flüssigkeit von *a* läßt sich keine Salpetersäure, aber wohl Chlorsäure auffinden.

Versuch 9. In *a* Salmiak, in *b* Vitriolöl, in *c* phosphorsaures Natron. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt beim Vermischen mit salzsaurem Kalk und Ammoniak keinen Gehalt an Phosphorsäure, und die Flüssigkeit in *c* ist völlig frei von Ammoniak.

Versuch 10. In *a* salpetersaurer Kalk, in *b* salpe-

tersaures Natron, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* trübt sich nicht im geringsten mit Silberlösung, und die in *c* nicht mit kleesaurem Kali.

Versuch 11. In *ab* salpetersaures Bleioxyd, in *c* zu unterst eine 1 Zoll hohe Schicht Baumwolle mit Salpetersäure befeuchtet, darauf Salpeterlösung. — Am + Draht hat sich viel Bleihyperoxyd angesetzt, aber am — Draht keine Spur Blei.

Versuch 12. In *a* salpetersaures Bleioxyd, in *b* Salpeter, in *c* Salmiak. — Der + Draht ist mit Bleihyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit von *a* hält keine Spur Chlor; der — Draht ist frei von Blei.

Versuch 13. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt sich frei von Chlor; der — Draht theilt kochender Salpetersäure kein Kupfer mit.

Versuch 14. In *a* Kupfervitriol, in *b* schwefelsaures Natron, dem durch etwas Schwefelsäure ein größeres specifisches Gewicht ertheilt ist, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* hält kein Chlor; der — Draht ist völlig frei von Kupfer.

Versuch 15. In *a* salpetersaures Kupferoxyd, in *b* salpetersaurer Kalk, in *c* Salmiak. — Dasselbe Resultat.

Versuch 16. In *a* salpetersaures Silberoxyd, in *c* schwefelsaures Kali. — Der + Draht ist mit Silberhyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit in *a* zeigt sich beim Vermischen mit salpetersaurem Baryt frei von Schwefelsäure; der — Draht theilt kochender Salpetersäure keine Spur Silber mit.

Die so eben erzählten Versuche machen die Angaben von Davy und Anderen, daß Stoffe von einem Pol zum andern selbst in dem Falle übergeführt werden, wenn die mit den Polardrähten in Berührung stehenden Flüssigkeiten durch eine andere Flüssigkeit getrennt sind, höchst zweifelhaft, und lassen vermuthen, daß bei den

früheren Versuchen mechanische Mischung der Flüssigkeiten im Spiele war. Auch sind meine Versuche mit der Theorie von De la Rive unverträglich, nach welcher die aus den beiden Polardrähten in die Flüssigkeit übertretenden Elektricitäten deren einen Bestandtheil frei machen und den andern binden, und zum andern Pol überführen sollen, weil dann z. B. das Chlor des am — Pol befindlichen Salmiaks sogleich zum + Pol hätte übergeführt werden müssen, und umgekehrt das Blei oder Kupfer vom — Pol zum + Pol. Dagegen sind die meisten dieser Versuche aus der oben vorgetragenen Theorie, daß die Elektricitäten gleich am Ort des Eintritts Verbindungen mit den Bestandtheilen der Flüssigkeit eingehen, und eine Uebereinanderschichtung der Atome von einem Pol zum andern veranlassen, leicht erklärlich. Untersuchen wir beispielsweise einen der Versuche, in welchen drei Flüssigkeiten angewendet wurden, nämlich Versuch 15, wo sich am + Pole salpetersaures Kupferoxyd, in der Mitte salpetersaurer Kalk, und am — Pole Salmiak befindet. Hier vereinigt sich die + Elektricität mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Salpetersäure, und setzt sie somit in Freiheit; das durch Uebereinanderschichtung an der Gränze zwischen salpetersaurem Kalk frei werdende Kupfer vereinigt sich hier mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Salpetersäure des Kalksalzes; somit wird durch weitere Uebereinanderschichtung an der Gränze zwischen dem Kalksalze und dem Salmiak Calcium ausgeschieden, welches sich hier mit dem Chlor des Salmiaks vereinigt, während am — Pol der Wasserstoff der Salzsäure und das Ammoniak des Salmiaks, mit der eintretenden — Elektricität vereinigt, frei gemacht werden.

Einige andere der oben erzählten Versuche bieten der Erklärung nach meiner Theorie etwas mehr Schwierigkeit dar. Beim Versuche 5, wo sich am + Pol Bittersalz und am — Pol Wasser befindet, kann man ent-

weder annehmen, daß die $+$ Elektricität aus dem Bittersalz die Schwefelsäure und den Sauerstoff der Bittererde in Freiheit setzt, und die $-$ Elektricität den Wasserstoff des Wassers, und daß dann an der Gränze zwischen beiden Flüssigkeiten das durch Uebereinanderschichtung dahin gelangte Magnium des Bittersalzes mit dem durch Uebereinanderschichtung dahin gelangten Sauerstoff des Wassers zu Bittererde zusammentreten, die, als fast unlöslich in Wasser, sich daselbst ausscheidet. Oder man kann annehmen, daß am $+$ Pole neben der Schwefelsäure nicht der Sauerstoff der Bittererde, sondern der des Wassers frei wird, dessen Wasserstoff sich dann an der Gränze der Flüssigkeiten mit dem dahin gelangten Sauerstoff verbindet, während die Bittererde daselbst unverbunden übrig bleibt. Bei beiden Erklärungsweisen bleibt die Schwierigkeit, daß, während am $-$ Pol bloß Wasserstoffgas entwickelt wird, am $+$ Pol, außer der entsprechenden Menge von Sauerstoffgas, zugleich Schwefelsäure frei wird, zu deren Bestehen für sich ebenfalls eine gewisse Menge $+$ Elektricität erforderlich ist. Dieser entspricht die Menge von $-$ Elektricität, deren die an der Gränze frei werdende Bittererde zu ihrem Bestehen bedarf, und es dürfte hiebei anzunehmen seyn, daß die erforderliche $-$ Elektricität genöthigt wird, durch das Wasser bis zur Bittererde zu strömen, da die Bittererde als fast unlöslich in Wasser nicht durch dieses zum $-$ Polardraht zu gelangen vermag.

Bei den Versuchen 2, 3 und 4 endlich scheidet sich die Basis (Kali, oder Kalk) weil sie in Wasser löslich ist, nicht an der Gränze zwischen Wasser und Salz aus, sondern gelangt durch das Wasser bis zum $-$ Polardraht, und wird hier viel eher bemerklich, als in dem das Salz zunächst berührenden Wasser. Dieses beweist eine Anziehung der $-$ Elektricität zur Basis selbst in die Ferne, durch das Wasser hindurch, auf ähnliche Weise, wie ein elektrisirter Conductor durch die umgebende Luft hin-

hindurch auf kleine Körper anziehend wirkt, ohne doch die Luft zu durchbrechen; und wenn einerseits die Elektrizität der Volta'schen Säule eine viel geringere Spannung hat, als die des Conductors, so ist anderseits die wässrige Flüssigkeit kein so vollkommener Isolator, wie die Luft. Dieselbe Bewandtniß hat es mit Versuch 1, wo sich die Schwefelsäure durch das Wasser hindurch an den $+$ Pol begiebt.

Schließlich wage ich es, der Beurtheilung der Physiker eine mit den hier vorgetragenen Ansichten übereinstimmende Erklärung der thermo-elektrischen Erscheinungen vorzulegen. Hierzu ist es nöthig, eine Beleuchtung der merkwürdigen Versuche von Peltier vorauszuschicken. Peltier fand, daß, wenn der Schließungsbogen eines Volta'schen Apparats aus einem Stück Wismuth und einem Stück Antimon besteht, die zusammengelöthet sind, die Löthstelle heiß wird, wenn das Antimon mit dem $+$ Pol und das Wismuth mit dem $-$ Pol verbunden wird, und kalt bei entgegengesetzter Anordnung ¹). Hieraus scheint hervorzugehen, daß ein Metall die eine Elektrizität besser leitet als die andere, daß namentlich das Antimon die $+$ Elektrizität besser leitet, als die $-$ Elektrizität, und das Wismuth die $-$ Elektrizität besser, als die $+$ Elektrizität. Steht daher das Antimon mit dem $+$ Pole in Berührung, so geht die $+$ Elektrizität ohne Schwierigkeit durch das Antimon bis zur Löthstelle, findet hier aber an dem Wismuth ein Hinderniß für den weiteren Durchgang; eben so gelangt die $-$ Elektrizität leicht durch das Wismuth bis zur Löthstelle. In dieser geht daher die Verbindung der beiden Elektrizitäten vor sich, und damit Wärmeezeugung. Steht dagegen das Wismuth mit dem $+$ Pol in Verbindung und das Antimon mit dem $-$ Pol, so wird die $+$ Elektrizität bei ihrem Eintritt in das Wismuth aufgehalten, die $-$ Elektrizität bei ihrem Eintritt in das An-

1) Vergl. Ann. Bd. XXXXIII. S. 324.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIV.

timon; es zerlegt sich deshalb wahrscheinlich die ruhende Elektrizität oder Wärme in der Löthstelle; ihre — Elektrizität strömt durch das Wismuth, da es ein guter Leiter für dieselbe ist, ohne Schwierigkeit zum + Pol, und ihre + Elektrizität mit gleicher Leichtigkeit durch das Antimon zum — Pole. Während somit an den den Polen zugekehrten Enden des Wismuth- und des Antimonstabes Wärme zusammengesetzt wird, entsteht in der Löthstelle, welche die hierzu erforderliche Elektrizität liefert, Kälte. — Ferner fand Peltier, dafs, wenn der + Pol mit einem Zinkstabe und der — Pol mit einem Kupferdrath verbunden ist, an der Vereinigungsstelle des Kupfers mit dem Zink die stärkste Wärme erzeugt wird. Hieraus ist wiederum zu schliessen, dafs das Zink relativ die + Elektrizität und das Kupfer relativ die — Elektrizität besser leitet, daher beide Ströme an der Gränze beider Metalle sich zu Wärme vereinigen. Nehmen wir demgemäfs vor der Hand an, dafs Antimon und Zink relativ bessere Leiter für die + Elektrizität sind, und Wismuth und Kupfer für die — Elektrizität; und erforschen wir nach dieser Voraussetzung die Ursache der thermoelektrischen Ströme. Ist ein Metalldraht an seinen beiden Enden mit dem Galvanometer verbunden, und wird er in der Mitte erhitzt, so erfolgt kein elektrischer Strom; dieser tritt aber ein, wenn man den Draht in zwei Theile theilt, das eine Ende erhitzt, und dann an das kaltgebliebene andrückt. Ist das Metall Wismuth, Silber, Platin, Kupfer u. s. w., so geht hierbei die + Elektrizität vom heifsen Ende unmittelbar zum kalten über; ist es dagegen Antimon, Eisen oder Zink, so strömt die + Elektrizität vom heifsen Ende durch das Galvanometer zum kalten. Je nach den Metallen ist die Strömung verschieden stark; sie ist beim Wismuth am stärksten nach der einen, beim Antimon nach der andern Richtung. Bringt man endlich in den Kreis des Galvanometers Wismuth, mit Antimon oder Kupfer zusammengelöthet, und erhitzt die Löthstelle, so geht von dieser die + Elektrizität durchs

Antimon oder Kupfer, die — Elektricität durchs Wismuth zum Galvanometer.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermassen deuten. Aus den Peltier'schen Versuchen wurde so eben gefolgert, dafs Antimon und Zink die + Elektricität besser leiten, als die — Elektricität, und umgekehrt das Wismuth und Kupfer die — Elektricität besser, als die + Elektricität; eben so wie Wismuth, nur in geringerem Grade, verhalten sich wahrscheinlich Silber, Platin und die übrigen Metalle, welche Nobili zu den positiven thermoelektrischen zählt. Es ist ferner bekannt, dafs die Leitungsfähigkeit eines Metalls für Elektricität durch Erwärmung abnimmt, und es ist als wahrscheinlich anzunehmen, dafs diese Verminderung der Leitkraft verhältnissweise für diejenige Elektricität am meisten beträgt, welche ohnehin von dem gegebenen Metalle am wenigsten gut geleitet wird. Wird nun Wärme in einem Theile eines Metalls angehäuft, so strebt sie sich in demselben gleichförmig zu verbreiten, vermag es jedoch als Ganzes nur langsam. Dagegen würden ihre Bestandtheile, die beiden Elektricitäten, den Metallbogen rasch durchströmen, und wenn sie sich nach entgegengesetzten Richtungen durch ihn bewegen, sich in dessen kälterem Theile wieder zu Wärme ausgleichen können. Ist jedoch ein homogener zusammenhängender Metallbogen an einem Punkte erhitzt, und nimmt von diesem aus die Wärme nach beiden Seiten gleichmäfsig ab, so ist kein Grund vorhanden, warum sich vom erhitzten Punkte aus die + Elektricität nach der einen, die — Elektricität nach der andern Richtung durch den Bogen bewegen soll, und es zeigt sich keine elektrische Strömung. Nimmt dagegen vom erhitzten Punkte aus die Wärme nach der einen Seite hin allmähig, nach der andern Seite hin plötzlich ab, indem hier das erhitzte Ende an ein kaltes gedrückt wird, so wird sich vom erhitzten Punkte aus diejenige Elektricität unmittelbar gegen das kalte Ende be-

wegen, welche von dem gegebenen Metalle relativ schlechter geleitet wird, weil sie nach der andern Seite hin, wo das Metall eine längere Strecke warm und deshalb schlechter leitend ist, einen größeren Widerstand findet, als die andere Elektrizität, welche von dem gegebenen Metalle ohnehin besser geleitet wird. Daher geht bei Wismuth, Silber, Kupfer, Platin und den meisten übrigen Metallen die $+$ Elektrizität vom erhitzten Ende unmittelbar zum kalten, dagegen bei Antimon, Eisen und Zink, welche die $+$ Elektrizität relativ besser leiten, als die $-$ Elektrizität, vom heißen Ende in das Galvanometer, während die $-$ Elektrizität vom heißen Ende aus unmittelbar ins kalte und von da ins Galvanometer strömt. Sind ferner Wismuth und Antimon zusammengelöthet, von welchen ersteres die $+$, letzteres die $-$ Elektrizität schlecht leitet, so muß von der erhitzten Löthstelle aus die $+$ Elektrizität durchs Antimon, die $-$ Elektrizität durch Wismuth nach dem Galvanometer zu gehen. Wiewohl Kupfer und Wismuth zu derselben Reihe, nämlich zu den positiv thermo-elektrischen Metallen gehören, so ist doch die elektrische Strömung bei Wismuth viel stärker, wahrscheinlich, weil es ein relativ noch schlechterer Leiter für $+$ Elektrizität ist, als das Kupfer, besonders in der Hitze, und deshalb geht, wenn Kupfer und Wismuth zusammengelöthet sind, die $+$ Elektrizität von der erhitzten Löthstelle aus durchs Kupfer, die $-$ Elektrizität durchs Wismuth. Bei den Versuchen von Andrews (Poggendorff's Annal. Bd. XLI. S. 164) ist allerdings das heiße Platin vom kälteren durch die nicht leitende geschmolzene Boraxkugel getrennt. Vielleicht zerlegt sich hier die in dieser Kugel angehäuften Wärme, die $+$ Elektrizität durch den kälteren, die $-$ Elektrizität durch den heißeren Platindrath aussendend, wobei etwa innerhalb dieser flüssigen Masse Bewegungen eintreten, welche es möglich machen, daß die $+$ Elektrizität an den einen und die $-$ Elektrizität an den anderen Drath gelangen kann;

und ähnlich möchte es sich mit Nobili's Versuchen verhalten (Schweigger's Journal Bd. LIII. S. 275), wo zwei Platinstreifen, durch ungleich erhitztes Wasser getrennt, einen elektrischen Strom erregen.

II. Versuch einer Theorie des Galvanismus; von G. Th. Fechner.

Wenn eine Zinkplatte und eine Kupferplatte in eine Nähe zu einander gebracht werden, welche für unsere Sinne Berührung scheint (Molecularnähe, Berührungsnähe), so entsteht, durch einen unbekannten Einfluss dieser Nähe, folgender Proceß:

Ein Antheil negativer Elektricität des Zinks und ein Antheil positiver Elektricität des Kupfers vereinigen sich in dem kleinen Zwischenraume beider Platten ¹⁾, und lassen dadurch beide Platten respectiv mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurück.

Es wäre möglich, daß selbst bei einer nicht unmerklich kleinen Entfernung beider Platten dieser Proceß schon merklich zu werden begann. Dann würde sich hieraus der Funken, der schon vor völliger scheinbarer Berührung der Glieder eines einfachen Elektromotors eintritt, aus den sich im Uebergange neutralisirenden Elektricitäten erklären.

Bis jetzt ist diese Annahme durch die Erfahrung

- 1) Gewöhnlich nimmt man an, beide Elektricitäten gingen respectiv auf die entgegengesetzten Platten über; allein warum sollten sie sich unterwegs nicht vereinigen? Es ist ein analoger Fall, als bei der Ladung der Körper durch den elektrischen Funken, wo ebenfalls nur scheinbar von einem Körper Elektricität auf den anderen übergeht. Freilich steht noch die Annahme frei, die Elektrisirung beider Platten erfolge durch Zersetzung der zwischen den Platten vorhandenen natürlichen Elektricität.

freilich nicht erwiesen, aber auch nicht widerlegt ¹⁾. Ehe nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, daß der Funke zwischen beiden Metallen schon in einem größeren Abstände erscheint, als in welchem ihre gegenseitige elektrische Erregung beginnt, scheint mir aus demselben kein sicherer, obwohl allerdings ein von der Contacttheorie nicht zu vernachlässigender Einwand gegen letztere gezogen werden zu können ²⁾, indem es freilich nun auch Aufgabe für die letztere werden muß, entweder die wirkliche elektrische Erregung in distans nachzuweisen, oder zu zeigen, daß ein Funke zwischen zwei Körpern auch noch sichtbar werden kann, wenn sie in Berührungsnähe gekommen sind. Das letzte scheint mir in sofern nicht ganz unwahrscheinlich, als das Glühen und etwanige Verbrennen der vorragendsten Spitzchen beider Körper, die sich zuerst treffen, wohl als Funke bemerklich werden kann.

Will man versuchen das Eingreifen des Chemismus in das Spiel der galvanischen Erscheinungen zu erklären, so scheint mir eine Theorie, welche die chemischen Erscheinungen von elektrischen Grundkräften abhängig

- 1) Gewiß ist, daß der galvanische Funke, selbst bei vielplattigen Apparaten, die nothwendig den Durchbruch einer größeren Luftschicht gestatten, eine sehr kleine Schlagweite hat. Children fand mittelst genauer Messung bei einem Apparate von 1250 Paaren den Funken nicht eher erscheinen, als bis die Platinspitzen einander auf $\frac{1}{30}$ Zoll genähert wurden. Bei Davy's Apparate von 2000 Paaren mußten die Kohlenspitzen anfangs auf $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ Zoll genähert werden. Daß sie später weiter entfernt werden konnten, erklärt sich aus den, eine Leitung gewährenden, übergerissenen Kohlentheilchen.
- 2) Das kann jedenfalls nicht als Einwand gelten, daß doch der Funke bloß bei Schlufs mit einem feuchten Leiter erscheint. Die beständige Neutralisirung der auf den Platten entwickelten Elektricitäten, die durch den feuchten Leiter erfolgt, macht auch den Proceß der *Erregung* und mithin den Uebergang zwischen den Platten continuirlich, während sonst aus leicht begreiflichen Gründen der Proceß durch Eintritt eines Gleichgewichtszustandes schon bedingt seyn wird, nachdem nur erst sehr wenig Elektricität ins Spiel gebracht ist.

macht (*elektrochemische Theorie*), dazu viel geeigneter, als die umgekehrte. Eine solche Theorie kann freilich nur dem Stande unserer jetzigen Grundansichten über die Elektrizität selbst angepaßt seyn, die wahrscheinlich in Zukunft sich noch wesentlich ändern werden. Sie kann nichts weiter seyn, als ein vorläufiger Versuch, die Sachen, so wie sie eben jetzt stehen, in die bestmögliche Verbindung zu bringen; und wo sich das Bedürfnis dieser Verbindung nicht aufdrängt, wird es freilich immer noch besser seyn, die Sachen unabhängig von einander zu betrachten.

Mein Versuch dazu ist dieser; wenn beispielsweise ein Sauerstofftheilchen und ein Wasserstofftheilchen in sehr kleinen Abstand von einander kommen, so geht derselbe Proceß zwischen ihnen vor sich, als vorhin bei Zink- und Kupferplatte. Es vereinigt sich nämlich ein Antheil positiver Elektrizität des Sauerstoffs und negativer Elektrizität des Wasserstoffs in dem sehr kleinen Zwischenraum zwischen beiden (Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung), wodurch beide Theilchen respectiv mit den entgegengesetzten Elektrizitäten geladen zurückbleiben; und sich vermöge derselben bleibend anziehen und festhalten (chemische Verwandtschaft), da der Einfluß, der sie entgegengesetzt elektrisch erhält, die Berührungsnähe, fort dauert. Sie würden sogar vermöge dieser Anziehung zur absoluten Berührung kommen (welche man doch nach den neueren atomistischen Ansichten nicht annimmt), wenn nicht ein anderer, thatsächlich in den Körpern vorhandener repulsiver Einfluß (Wärme?), welcher mit der Nähe der Körpertheilchen an Wirksamkeit in stärkerem Verhältnisse zunimmt, als die anziehenden Kräfte (wie u. a. die Erscheinungen der Elasticität beweisen) bei einem gewissen Abstände Gleichgewicht hervorbrächte.

Berzelius freilich hat die ganze Theorie anders gestellt: nach ihm entstehen die Elektrizitäten erst auf

beiden Theilchen besonders (wohin aber gehen dann die entgegengesetzten Elektricitäten, wodurch sie zu natürlicher Elektricität completirt waren?), und wenn diese Elektricitäten auf beiden Theilchen hinreichende Stärke erlangt haben, vereinigen sie sich wieder unter Feuererscheinung und lassen die Theilchen neutral zurück (aber was erklärte dann den Zusammenhalt der Theilchen nach der Neutralisirung?). Nach meiner Ansicht ist die Feuererscheinung mit der Elektricitäts-Entwicklung auf den Theilchen selbst wesentlich verbunden, und die heterogenen Theilchen einer chemischen Verbindung sind durch ihre Berührungsnähe dauernd entgegengesetzt elektrisch.

Auch hierfür sind weder positive Beweise noch Gegenbeweise vorhanden, wiewohl sich Einiges allerdings dafür anführen läßt! z. B. die erhöhte Verwandtschaftsstärke, welche die Theilchen der Körper bekanntlich gegen andere Stoffe zeigen, wenn sie eben aus chemischen Verbindungen hervortreten, mithin die Elektricität noch besitzen, die sie durch die Berührungsnähe erlangt hatten; ferner die Versuche Pouillet's (die freilich eine Wiederholung brauchen), nach denen Wasserdampf, durch Hitze (nicht durch einen anderen Körper, welcher die Elektricität aufnehmen könnte) aus Säuren entbunden, mit positiver Elektricität fortgeht, aus alkalischen Lösungen dagegen entbunden, mit negativer Elektricität; vor Allem aber die Leichtigkeit, mit der sich nach dieser Voraussetzung die Zersetzung der Stoffe durch die Säule erklären läßt.

In der That wenn Wasser zwischen den negativen und positiven Pol der Säule kommt, so wird, so bald die Anziehung, z. B. des positiven Pols auf das negative Sauerstofftheilchen, und gleichzeitige Abstossung auf das positive Wasserstofftheilchen, deren gegenseitige elektrische Anziehung überwiegt, Zersetzung erfolgen müssen. Die aus der Zersetzung hervorgehenden Bestandtheile führen nun nach entgegengesetzten Richtungen die entgegen-

gesetzten Elektricitäten mit sich, die ihnen in ihrer Verbindung zukommen, und tragen diese Elektricitäten zur Unterhaltung der Strömung bei. Indem durch diese Elektricitäten die Elektricitäten der Pole immer aufs Neue neutralisirt werden (im Grunde wiederholt sich der Hergang zwischen je zwei Plattenpaaren der Säule), wird auch in den metallischen Gliedern der Säule beständig eine neue Entwicklung und Strömung der Elektricitäten eintreten müssen.

Nach dieser Ansicht wird also die fortdauernde Strömung allerdings durch die chemische Zersetzung und Ueberführung vermittelt, aber diese selbst geht doch ursprünglich vom Contact aus. Der Erfolg ist derselbe, als wenn die Flüssigkeiten bloß Leiter wären, ohne Erreger zu seyn, der innere Hergang ist aber ganz anders. Es ist nicht die von den Metallen durch passiven Uebergang empfangene Elektricität, die sie im Strom fortleiten, sondern ihre eigene Elektricität. Oder vielmehr, sie leiten zwar die Elektricität von den Metallen, in so weit sie nicht neutralisirt wird, auch fort, aber diese Elektricität ist für die Strömungswirkungen gleichgültig; sie würde unter Voraussetzung der, mit dieser Theorie ganz verträglichen Annahme, daß die Flüssigkeiten unter das allgemeine Gesetz der galvanischen Spannungsreihe treten, bloß denselben Gleichgewichtszustand veranlassen, den wir ja wirklich eintreten sehen, wenn das nicht zersetzbare Quecksilber als flüssiger Leiter dient. Erst durch die, bei der Zersetzung zum Vorschein kommenden, und nach entgegengesetzten Seiten geführten, Elektricitäten der Flüssigkeitsbestandtheile wird der Gleichgewichtszustand aufgehoben.

Bei einer Ausführung dieser Theorie, wie sie in einigem Grade in Biot's Lehrbuch (Bd. III. S. 321, 372) von mir gegeben ist ¹⁾, ist in Rücksicht zu ziehen, daß

1) Allerdings würde ich sie jetzt, namentlich was das Spiel der Elektricitäten an den Polen betrifft, mit einigen Modificationen vortragen.

die Theilchen der in Zersetzung begriffenen Verbindung, bevor die Zersetzung erfolgt, sich so ordnen müssen:

$$+\text{Pol.} \left[\begin{array}{cccccc} a. & b. & c. & d. & e. & f. \\ -+ & -+ & -+ & -+ & -+ & -+ \end{array} \right] -\text{Pol.}$$

Ist nun z. B. das Theilchen *a* durch Verbindung mit der Substanz des Pols oder durch Entwicklung aus der Flüssigkeit entfernt, so wird jetzt (und schon vorher) die Wirkung des $+\text{Pols}$ auf *b* und *c* dahin gehen, ersteres abzustossen, letzteres anzuziehen. Hierdurch werden beide einander genähert, und es entsteht eine momentane Verbindung derselben, die indess (wofern sie nicht unauflöslich ist, d. h. der Beweglichkeit der Theilchen ermangelt) eben so schnell zerfällt, als sie entsteht, durch die fortgehende überwiegende Wirkung des $+\text{Pols}$. Diese Wirkung pflanzt sich, wie sich bei näherer Betrachtung übersehen läßt, durch die ganze Flüssigkeit fort. *b* und *c* kehren, vermöge Fortwirkung des Pols, ihre Lage um, dann wird *b* auf *d* abstossend, dagegen auf *e* anziehend wirken, mithin wird *d* nach dem negativen Pole getrieben, *e* nach dem positiven Pole gezogen u. s. f. Es leuchtet überhaupt ein, dafs, so wie zwei Theilchen ihre Lagen ändern, die Störung des Gleichgewichtszustandes sich (mit einer Geschwindigkeit, wovon die Leitungsgeschwindigkeit des Stromes durch die Flüssigkeit abhängen dürfte) durch die ganze Reihe der Theilchen fortpflanzen mufs.

Man übersieht auch, dafs wenn irgendwo, z. B. zwischen *d* und *e* eine Zwischenplatte eingeschoben wird, das Theilchen *d* (und eben so vermöge der Wirkung vom anderen Pole her *e*) sich an der Zwischenplatte ausscheiden mufs, da es, wenn *b* mit *c* in momentane Verbindung tritt, selbst kein Theilchen mehr vorfindet, mit dem es sich seinerseits momentan verbinden könnte (Biot III. S. 383).

Der ganzen Theorie scheint für den ersten Anblick die Thatsache entgegenzustehen, dafs z. B. Platin an den

Polen sich nicht mit den Bestandtheilen des zersetzten Wassers verbindet, da es sie doch nach dieser Theorie trennen soll (vergl. Faraday in den Annal. XXXII. S. 440). Allein es ist in Betracht zu ziehen, daß die Trennung schon erfolgen muß bei dem kleinsten Ueberschuß der Wirkung des Platinpols über die gegenseitige Wirkung der Bestandtheile; daß überhaupt die Trennung bloß vermöge eines Ueberschusses erfolgt, nicht aber vermöge der vollen Wirkung des Pols. Dieser Ueberschuß braucht aber keinesweges nothwendig hinzureichen, auch eine dauernde Verbindung mit dem Platin zu vermitteln. Uebrigens sehen wir ja auch bekanntlich die Metalle oft in der Kette Verbindungen eingehen, wozu sie außer der Kette nicht leicht fähig sind. Wie vermag die *chemische* Ansicht des Galvanismus dieses zu erklären?

Daß übrigens die Unfähigkeit *einfacher* Substanzen, eine Ueberführung zu den Polen zu erfahren, als unmittelbare Folgerung aus der vorgetragenen Ansicht hervorgeht, und daß der Satz Faraday's (Ann. XXXIII. S. 517), „daß die Elektricität, welche eine gewisse Menge Substanz zersetzt, und die, welche bei der Zersetzung derselben Menge entwickelt wird, gleich sind“, sich mindestens in sehr nahe Beziehung dazu setzen läßt, leuchtet wohl ohne Weiteres ein. Ich sehe überhaupt nichts in Faraday's Versuchen, was nicht mindestens eben so gut für meine, als seine Ansicht sich geltend machen liefse; es ist aber nicht meine Absicht, Sie durch weitere Erörterungen über diesen Punct zu ermüden ¹).

1) Der geehrte Verfasser schrieb den vorstehenden Aufsatz zunächst zu meiner Notiz, mir es jedoch freistellend, denselben zu veröffentlichen, wenn einmal von dem darin verhandelten Gegenstande die Rede seyn sollte. Es schien mir, als sey gerade jetzt, wo die Theorie der Säule von so verschiedenen Seiten discutirt wird, ein passender Zeitpunkt, von dieser Erlaubniß Gebrauch zu machen.

III. *Ueber die elektrische Intensität der isolirten Säule, von G. Th. Fechner.*

In den mir bekannten Lehrbüchern der Physik finde ich allenthalben angeführt, daß bei der, an beiden Polen isolirten Voltaschen Säule ein Indifferenzpunct in die Mitte falle, daß die Intensität von da nach beiden Polen zu gleichmäfsig fortschreite, und die Intensität beider Pole selbst gleich sey. So ist es u. a. auch in Gehler's Wörterbuch (Bd. IV. S. 832) und im mathematischen Supplement zu Baumgartner's Naturlehre (S. 808) angegeben ¹). Inzwischen läßt sich leicht aus den anerkannten Grundgesetzen der galvanischen Electricität zeigen, daß dießs bloß dann richtig seyn könne, wenn die elektrischen Capacitäten ²) (Ableitungsgrö-

- 1) In meinem eigenen Lehrbuch des Galvanismus, welches der Uebersetzung des Biot'schen Lehrbuchs als dritter Theil eingeschaltet ist, S. 42, ist der Einfluß der verschiedenen Capacitäten der Pole zwar berücksichtigt, aber das genaue Abhängigkeitsverhältniß der Intensität davon nicht hergeleitet, und überhaupt die ganze Theorie der isolirten Säule nur ungenügend dargestellt worden.
- 2) Unter elektrischer Capacität der Körper verstehe ich diejenige (verhältnißmäfsige) Menge Electricität, welche sie, mit demselben Electricitätsquell gleichzeitig auf dieselbe Weise in Verbindung gesetzt, aufnehmen (bezogen auf eine beliebige Einheit). Bekanntlich hängt diese Capacität theils von der Gröfse der Oberfläche, theils von der Gestalt, aber nicht von der Materie der Körper ab, kann auch durch besonders hinzutretende condensirende Ursachen vergrößert werden. In Obigem werde ich die elektrischen Capacitäten immer den Oberflächen einfach proportional setzen. Der im allgemeinen stattfindende Fall, wo sie es nicht sind, indem wegen der Gestalt locale Verdichtungen der Electricität (an den Rändern, Ecken u. s. w.) stattfinden, läßt sich leicht auf den obigen zurückführen, indem man bei Substituierung der Capacitäten in den obigen Formeln alle diese Stellen im Verhältniß der Verdichtung vergrößert annimmt, und die dann aus den Formeln sich ergebende Intensität für diese Stellen mit dem Verdichtungsverhältniß multiplicirt.

fsen) beider Pole einander gleich sind, und wenn zugleich auch die Plattenpaare in der Säule selbst einander gleich sind, oder vielmehr gleiche elektrische Capacitäten haben. Nicht minder lehrt die Erfahrung, daß in dem Maafse, als sich die elektrische Capacität eines Pols gegen die des anderen vergrößert, seine Intensität gegen die des letzteren abnimmt.

Der Fall gleicher Capacitäten der Pole unter sich und der Plattenpaare untereinander, kommt bei Versuchen mit einer Säule nicht leicht vor; denn bei Prüfung der Intensität eines Pols oder einer Platte inmitten der Säule, wird (wofern man sich nicht der Uebertragung durch ein Prüfungsscheibchen bedient), die Capacität des betreffenden Pols oder der betreffenden Platte durch Ansatz des Elektrometers, wohl gar des Condensators, vergrößert, aus welchem Umstande man auch schon früher ganz genügend erklärt hat, warum der Condensator bei isolirten Säulen keine nützlichen Dienste leistet. Es kann demnach nicht ohne Nutzen seyn, über die hierbei obwaltenden Verhältnisse nähere Bestimmungen zu geben. Diese lassen sich leicht aus folgenden Sätzen ableiten: ¹⁾

1) Die *Gesamtquantitäten* positiver und negativer Elektricität, die respecti auf beiden Platten eines Elektromotors sich vorfinden, sind einander gleich, was aus ihrer Entstehung durch Zersetzung der natürlichen Elektricitäten folgt, auch mindestens für gewisse Fälle, leicht durch Erfahrung zu bewähren ist.

2) Die Summe der *Intensitäten* auf beiden Platten, oder wenn man der Intensität der negativen Elektricität das negative Vorzeichen giebt, ihre Differenz, bleibt bei allem Wechsel ihrer Capacität eine constante Gröfse.

1) Bemerkung verdient, daß im Folgenden bloß die, bei der Berührung *freie*, Elektricität der Platten in Betracht gezogen ist, nicht die an den Berührungsflächen condensirte, welche, da die Platten ungetrennt bleiben, ins Spiel der Erscheinungen nicht eingeht.

Dieser Satz, obwohl es meines Wissens an einer directen experimentalen Bewährung desselben noch fehlt, wird doch durch die allgemeine Uebereinstimmung aller daraus zu ziehenden Folgerungen mit der Erfahrung so gut bestätigt, daß man ihn wohl allgemein als sicher genug begründet hält und halten kann ¹⁾).

3) Die auf jeder Platte entwickelte Electricität vermag sich mit gleichförmiger Intensität über alle mit ihr in Verbindung gesetzte leitende Oberflächen zu verbreiten.

Da es mir schien, daß bei letzterem Satze noch in Frage gestellt werden könne, ob nicht die Intensität vielmehr mit der Entfernung von der Berührungsoberfläche abnehme; so habe ich folgenden Versuch in Bezug darauf angestellt.

Ein Wulst von doppelt übersponnenem ganz dünnen kupfernem Multiplicatordraht, welcher eine Länge zwischen 16000 und 17000 par. Fufs hatte, wurde an beiden Enden von Seide befreit, und das eine Ende mit einem Zinkstück so in Verbindung gesetzt, daß ein ganz kleines Drathendchen, von bloß einigen Linien Länge, vom Zinkstück abgehend blieb. Mochte ich nun dieses, der Berührungsstelle ganz nahe Endchen, oder das durch eine Drahtlänge von mehr als 16000 F. davon getrennte Ende am Condensator entladen, während ich das Zink mit der Hand faßte, so verhielt sich doch die Stärke des Ausschlages in beiden Fällen ganz gleich. Diesen Ver-

- 1) Interessant genug ist, daß dieß Gesetz sich selbst für den Fall bewährt, wo man *beide* Platten eines Elektromotors zugleich mit dem Erdbodem (und dadurch zugleich unter sich) in Verbindung setzt. Stehen sie beide durch gleich gute Leitung mit dem Boden in Verbindung, so geben sie am Condensator gleich starke Ausschläge; sonst giebt diejenige einen schwächeren, die durch bessere Leitung mit dem Boden communicirt. Wir haben also hier den Fall von Körpern, welche ungeachtet der Nichtisolirung dauernd elektrisch geladen sind. Wird bloß eins von beiden Metallen mit dem Boden in Verbindung gesetzt, so hört seine Wirkung gänzlich auf.

such habe ich zu verschiedenen Zeiten, auch mit ausgestreckten, dann natürlich kleineren Drathlängen wiederholt.

Gelegentlich will ich hiebei einer Beobachtung erwähnen, die vielleicht nicht ganz ohne Interesse ist, indem sie zeigt, wie man mittelst des Multiplicators im Stande ist, die vertheilende Wirkung der Elektricität eines einfachen Elektromotors bemerklich zu machen. Ein sehr dünner Multiplicatordraht von nicht ganz 3000 F. Länge war mit etwas mehr als 3000 Windungen um ein kupfernes Gestell gewunden. Da der Verfertiger vernachlässigt hatte, die Ränder an den Stäben des Gestelles gehörig abzurunden, so hegte ich, obwohl er die zu erwartende Wirksamkeit zu erkennen gab, doch die Besorgniß, diese Ränder des Gestelles könnten an einigen Stellen in den Seidenüberzug des Drahts einschneiden, und dadurch mehrere Stellen des Drahts in eine, die Wirkung schwächende, fremdartige Communication bringen. Um mich hiervon zu überzeugen, befestigte ich an das eine Ende des Drahts ein Zinkstück, und entlud, während das Zink mit dem Boden in Verbindung stand, das isolirt gehaltene Gestelle am condensirenden Elektroskop, aus dem Gesichtspunkte, daß im Fall einer Communication des Gestelles mit dem Draht, das Gestell die negative Elektricität, welche der Draht durch Berührung des Zinks erlangt, theilen müßte. In der That zeigte sich ein deutlicher negativer Ausschlag. Ich liefs demnach, um dem Multiplicator den vermeintlich hiedurch erwiesenen Uebelstand zu benehmen, den ganzen Draht abwickeln, die Ränder des Gestelles gehörig abstumpfen und dasselbe überdies mit seidenem Bande so umwinden, daß der Draht nach dem abermaligen Aufwickeln keine möglichen Berührungspunkte mehr mit dem Metall des Gestelles finden konnte. Dessenungeachtet trat bei Wiederholung des Versuches, zu meiner Ueberraschung, abermals der negative Ausschlag ein; welcher dagegen

bei Fortlassung des Zinkstücks durchaus wegfiel. Da die metallische Berührung des Drahts und Gestelles ganz unmöglich gemacht war, so konnte der Erfolg dieses Versuches in nichts anderem begründet liegen, als darin, daß die direct durch Berührung mit dem Zink elektrisch gemachten Kupferdrathwindungen durch Vertheilung auf die Theile des Gestelles wirkten, um die sie gewunden waren, und indem die positive Elektricität an den unwunden Stellen gebunden blieb, dagegen die negative in die vom Draht freien Stellen zurückgetrieben wurde. Daß diese Erklärung die richtige sey, ergab sich theils aus den näheren Umständen des Versuches ¹⁾, theils daraus, daß ein anderer Multiplicator mit einer noch größeren Anzahl Windungen, dessen Gestell ebenfalls mit Seide unwickelt war, ganz dasselbe Verhalten in noch stärkerem Grade zeigte, während ich bei anderen Multiplicatoren mit wenigen und dick übersponnenen Windungen nichts deutliches davon bemerken konnte. Endlich habe ich auch dasselbe an metallischen Röhren und Cylindern, die mit übersponnenem Draht (behufs elektromagnetischer Versuche) unwickelt waren, wieder gefunden; und zwar so stark, daß der durch die secundäre Elektricität erzeugte Ausschlag merklich (so weit man nämlich nach den Ausschlägen eines Goldblattes urtheilen kann) gleiche Stärke mit dem durch die primäre zu erhaltenden hatte, obwohl nie eine größere.

Man

- 1) Der Ausschlag verschwand nämlich, wenn das Gestell, während es am Condensator angebracht wurde, zugleich mit dem Boden in Verbindung stand; da doch, wenn er von metallischer Communication des Gestelles mit dem Drahte hergerührt hätte, noch die elektrische Wirkung, zufolge des in der Anmerkung S. 46 Bemerkten, hätte fortbestehen müssen, da auch das Zink mit dem Boden, und zwar absichtlich durch bessere Leitung als das Gestell, communicirte. Auch war der Ausschlag bei isolirtem Gestell beträchtlich schwächer, als derjenige, den ich erhielt, wenn ich den Kupferdraht, selbst bei angefügter Zinkplatte am Elektrometer entlud.

Man könnte glauben, daß sich selbst ohne Hülfe des Condensators die Elektricität eines kupfernen Multiplikatorwulstes mit angehängter Zinkplatte müßte bemerklich machen lassen; denn wenn alle Windungen negativ elektrisch werden, so scheint es, müßte diese große Summe von Elektricität starker Wirkungen fähig seyn. Inzwischen ist es mir durch Anbringung eines solchen Wulstes an mein so empfindliches Elektrometer nicht gelungen, dies nachzuweisen; unstreitig, weil die Windungen eines Multiplikatordrahtes, wenn sie zusammengewickelt sind, wegen der repulsiven Kraft der Elektricität nicht so viel Elektricität aufnehmen, als wenn der Draht ausgestreckt wäre.

Nach dieser Abschweifung kehre ich zurück zum Gegenstande. Zuerst will ich, zur leichteren Uebersicht der Resultate, die dafür sich ergebenden Formeln, dann ihre Ableitung besonders mittheilen.

Es sey eine regelmäsig aufgebaute Säule: Kupfer, Zink, feuchter Leiter, Kupfer, Zink etc. gegeben, die also mit Kupfer anfängt, mit Zink schließt. Sie bestehe aus n Plattenpaaren mit $(n-1)$ dazwischen befindlichen feuchten Leitern. Die Polplatten mögen beliebige Capacitäten haben; im übrigen aber seyen die Capacitäten aller innerhalb der Säule liegenden Zinkplatten unter einander gleich, eben so aller Kupferplatten, eben so aller feuchten Leiter, ohne daß jedoch eine gegenseitige Gleichheit der Capacität, z. B. der Zink- und Kupferplatten, vorausgesetzt wird. Die freie Intensität, welche jede Platte annehmen würde, wenn sie mit der andern heterogenen, bei gleicher Oberfläche und Gestalt, zu einem Elektromotor verbunden wäre, werde $=1$ gesetzt. Es sey Z die Capacität der Zinkplatte, alle daran gefügte Ableitungsgrößen mit eingerechnet, C eben so die der Kupferpolplatte, S die Capacität der ganzen übrigen Säule (ohne die beiden Polplatten). $A=S+Z+C$ sey die

Capacität der ganzen Säule, I_s die freie Intensität des Zinkpols, I_c die des Kupferpols.

Es gelten dann, wenn wir der negativen Elektricität das negative Vorzeichen geben, folgende zwei Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} I_s &= \frac{n(S+2C)}{A} \\ I_c &= -\frac{n(S+2Z)}{A} \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

Folgerungen hieraus sind: 1) wenn die Capacitäten der Säulenpole C und Z gegen die Gesamtcapacität S der übrigen Säulenglieder verschwinden, so ist die Intensität beider Säulenpole einander gleich, wie auch das Verhältniß der Capacitäten C und Z beschaffen seyn mag.

2) Wenn umgekehrt die Capacitäten beider Säulenpole so groß sind, daß die Gesamtcapacität der übrigen Säulenglieder gegen jede von ihnen verschwindet, so verhalten sich die Intensitäten der Pole umgekehrt wie ihre Capacitäten.

3) Die Summe der Intensitäten beider Pole (abgesehen vom Vorzeichen) bleibt, wie auch die Capacitäten an dem Pole sich ändern mögen, immer $= 2n$. Unstreitig würde dieß selbst noch dann der Fall seyn, wenn man nur beide mit dem Erdboden so in Verbindung setzen könnte, daß sie nicht zugleich unter sich communicirten, in sofern eine solche Communication keinen Gleichgewichtszustand, für den die vorstehenden Formeln gelten, zuläßt. Indefs werden sie noch immer ihre Anwendung für den Fall finden, wo sich die Elektricität durch die ganze Säule von einem metallischen Gliede derselben zum andern unendlich schneller fortpflanzen, als durch den vereinigen Leiter abfließen kann; wie denn wirklich bekannte Versuche lehren, daß, je schlechter der die Pole einer Säule verbindende Leiter im Verhältniß zu den Gliedern der Säule selbst leitet, um so näher kommen die Intensitäten der Säulenpole denen einer isolirten Säule.

Bei der einfachen Kette, welche man zur Anwen-

dung der Formeln (1) darauf, als eine auf ihre Polplatten reducirte Säule betrachten kann, findet jene Bedingung bei Schließung durch einen feuchten Leiter wirklich statt; denn da hier zwischen beide Pole kein anderer feuchter Leiter tritt, so vermag sich in der That die Elektrizität durch die bloß metallischen Glieder derselben fast unendlich schneller fortzupflanzen, als durch den schließenden feuchten Leiter hindurch zu vereinigen.

Bei Bestimmung der Intensität der zwischen den Polen befindlichen Platten wollen wir stets vom Kupferpol zu zählen anfangen, so daß die *erste* Kupferplatte der Kupferpol selbst, die *erste* Zinkplatte die dem Kupferpol anliegende Zinkplatte heiße. Die Intensität der *m*ten Zinkplatte heiße I_{zm} , die der *m*ten Kupferplatte I_{cm} , dann haben wir:

$$\left. \begin{aligned} I_{zm} &= I_c + 2m \\ I_{zm} &= I_c + 2(m-1) \end{aligned} \right\} \dots \dots (2)$$

wobei nicht zu vergessen, daß I_c , d. i. die Intensität des Kupferpols, negativ, also subtractiv zu nehmen ist.

Im Fall einer gleichen Capacität beider Pole, wo $I_c = -n$, gehen diese Formeln über in:

$$\left. \begin{aligned} I_{zm} &= 2m - n \\ I_{cm} &= 2(m-1) - n \end{aligned} \right\} \dots \dots (3)$$

was mit den gewöhnlichen Angaben über die isolirte Säule übereinstimmt.

Man erkennt aus den Formeln (2), daß, welches Verhältniß auch zwischen den Capacitäten beider Pole bestehen mag, doch die Intensitätsdifferenz von einer Platte zur gleichnamigen folgenden immer 2 bleibt (unter Voraussetzung der S. 49 angenommenen Einheit), wie im Fall gleicher Capacitäten, so daß es immer hinreicht, die Intensität der Pole und die Zahl der Plattenpaare zu kennen, um daraus die Intensität aller zwischenbefindlichen Platten zu bestimmen, der Indifferenzpunkt wird immer von der Mitte näher nach dem Pole von größerer Capacität rücken müssen, und bestimmt sich durch

den Werth von m , den man erhält, wenn man in den Formeln (2) I_{zm} und I_{cm} Null setzt. Eigentlich sind die Formeln (2) für Versuche ohne sonderliche Bedeutung, wenn nicht etwa die Prüfung der Intensität mittelst eines isolirten Prüfungsscheibchen geschehen kann, da sonst die Capacität der geprüften Platte durch Ansatz des Elektrometers selbst vergrößert wird, während die vorigen Formeln eine gleiche Capacität aller Plattenpaare, mit Ausnahme der Pole, voraussetzen. Es dürfte daher nützlich seyn, auch die Formeln für den Fall anzugeben, wo eine Platte irgendwo zwischen den Polen eine andere Capacität, als die übrigen hat.

Nehmen wir an, zur Capacität der p ten Zinkplatte (vom Kupferpol an gerechnet) sey die Capacität E gefügt worden (welches E hier die, der p ten Platte an sich zukommende, Capacität nicht mit einschließt), so wird die Intensität I_{zp} dieser p ten Zinkplatte gegeben durch :

$$I_{zp} = \frac{2pA - n(S + 2Z)}{A + E} \quad . . . \quad (4)$$

In dieser Formel, so wie in den folgenden, drückt A die totale Capacität der Säule mit Ausschluss von E aus; und S die Capacität der Säule, mit Ausschluss von $(C + Z + E)$, d. h. mit Ausschluss der Pole und der zugefügten Capacität, so dass also S hier, wie früher $= A - (Z + C)$.

Ist andererseits die Capacität E zur p ten Kupferplatte gefügt, so braucht man, um ihre Intensität zu finden, in vorige Formel blofs zu substituiren $(p - 1)$ für p .

Durch Vergleichung vorstehender Formel mit (2), worin der Werth für I_c aus (1) zu substituiren, findet man (indem man $p = m$ setzt), dass die Intensität *irgend einer* Platte in der Säule durch Zufügung der Capacität

E zu ihr eine Schwächung im Verhältniß von $\frac{A}{A + E}$ erfährt, d. i. dass die neue Intensität zur früheren sich

verhält wie die frühere Gesammtcapacität der Säule zu der neuen, um E vermehrten.

Jedoch nicht allein die Intensität der p ten Platte, zu welcher die Zufügung von E erfolgt, ändert sich hiedurch, sondern auch die Intensität jeder andern Platte in der Säule und der Pole selbst.

Im Fall die Capacität E zur p ten Zinkplatte gefügt wird, ist die hiedurch geänderte Capacität der Pole:

$$I_z = \frac{n(S+2C)+2(n-p)E}{A+E} \quad . \quad . \quad (5)$$

$$I_c = - \left[\frac{n(S+2Z)+2pE}{A+E} \right] \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

die Capacität der m ten Platte aber in der Säule (vom Kupferpol an gezählt) ist:

$$I_{zm} = \frac{2pA - n(S+2Z)}{A+E} + 2(m-p) \quad (7)$$

$$I_{cm} = \frac{2pA - n(S+2Z)}{A+E} + 2(m-p-1) \quad (8)$$

Ist die Capacität E vielmehr zur p ten Kupferplatte gefügt, so braucht man in vorige vier Formeln wiederum blofs $(p-1)$ für p zu substituiren.

Die Ordnungszahl m' der Zinkplatte, wohin der Nullpunkt der Säule fällt, wenn E zur p ten Zinkplatte gefügt wird, ist:

$$m' = \frac{2pE + n(S+2Z)}{2(A+E)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Addirt man den Ausdruck von I_c in (6) mit entgegengesetztem Vorzeichen zum Ausdruck von I_z in (5), so ergibt sich, mit Rücksicht darauf, dafs $S+C+Z=A$, dafs, wie und wo auch die Capacität einer Platte zwischen den Säulenpolen abgeändert, doch die Summe der Intensitäten beider Pole (abgesehen vom Vorzeichen) stets $2n$ bleibt. Nicht minder ergibt sich aus den Formeln (7) und (8), dafs der Intensitätsunterschied von einer Platte zur gleichnamigen nächsten auch jetzt noch $=2$ ist.

Setzt man eine Säule irgendwo (an der p ten Zinkplatte) mit dem Erdboden in Verbindung, d. h. macht man E unendlich, so ist es (nach Formel 5 und 6) so gut, als theilte man die Säule in zwei nicht isolirte Säulen, welche am nicht isolirten Pole (der p ten Platte) zusammenstoßen, und deren eine aus $(n-p)$, die andere aus p Plattenpaaren besteht.

Die Herleitung vorstehender Formeln findet auf folgende Weise statt: Betrachten wir zuvörderst einen einfachen Elektromotor, dessen Platten respective die Capacitäten C und Z , und die Intensitäten I_c und $+I_z$ haben. Dann erhalten wir, unter Ausnahme der S. 49 bemerkten Einheit, vermöge der beiden ersten der, S. 45 angeführten Sätze, die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned}ZI_z &= -CI_c \\ I_z - I_c &= 2,\end{aligned}$$

woraus sich findet:

$$\begin{aligned}I_z &= \frac{2C}{Z+C} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a) \\ I_c &= -\frac{2Z}{Z+C} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)\end{aligned}$$

Nach diesen beiden Formeln können wir nun auch die Intensität der Elektricität berechnen, welche jedes Plattenpaar innerhalb einer Säule selbstständig entwickelt, indem wir dabei zur Capacität jeder Platte den Theil der Säule mit hinzurechnen, über den sich die Elektricität von der betreffenden Platte aus zu verbreiten hat. Die Intensität der Pole wird dann erhalten durch Summation der Intensität, welche im Polplattenpaar selbstständig entwickelt wird mit den Intensitäten, welche von den übrigen Plattenpaaren auf denselben Pol durch Ueberleitung übergehen.

Es werde nun der Erfolg gesucht, den diese Summation für den Zinkpol, d. i. die Zinkplatte des n ten Plattenpaares hat, wenn eine Säule aus n Plattenpaaren mit $(n-1)$ dazwischen befindlichen feuchten Leitern

unter den, S. 49, aufgestellten Voraussetzungen gegeben ist, und die Buchstaben die dort angegebene Bedeutung haben. Die Capacität, welche einem Plattenpaare, d. h. einer Zink- und Kupferplatte mit zugehörigem feuchten Leiter zusammen an sich, d. i. ohne Hinzurechnung anderer Säulenglieder, zukommt, heiße a , so ist die totale Capacität der Säule $A = Z + C + (n-1)a$ und die Capacität der Säule ohne die Pole $S = (n-1)a$.

In dem n ten Elektromotor ist die Capacität der Zinkplatte Z , die der Kupferplatte $A - Z$; denn da sich von ihr aus die Elektrizität über den ganzen übrigen Theil der Säule fortpflanzt, so ist dieser übrige Theil als zu ihrer Capacität mit gehörig anzusehen, wenn es sich darum handelt, die Intensität zu bestimmen, welche die Platten des Zinkpols durch ihre einfache elektromotorische Berührung erlangen. Substituiren wir diese Capacitäten Z und $A - Z$ respective für Z und C in Formel (a), so erhalten wir dadurch als Ausdruck der Intensität, welche die Zink-Polplatte durch Berührung der anliegenden Kupferplatte erhält:

$$\frac{2(A-Z)}{A}.$$

Zu dieser, innerhalb des Plattenpaares selbstständig erweckten, Intensität addiren sich aber nun diejenigen Intensitäten, welche respectiv von der Zinkplatte des $(n-1)$ ten, $(n-2)$ ten . . . (u. s. f.) Plattenpaares durch Ueberleitung auf den Zinkpol übergehen. Um diese zu bestimmen, ist in Betracht zu ziehen, daß die Capacität des Zinks im $(n-1)$ ten Elektromotor oder Plattenpaare ist $Z + a$, indem jetzt die Capacität des n ten Elektromotors, auf welcher die Ueberleitung erfolgt, seiner Capacität beizurechnen ist. Nach gleichem Princip ist die Capacität des Zinks im $(n-2)$ ten Plattenpaare $Z + 2a$, endlich die des Zinks im ersten Plattenpaare $Z + (n-1)a$. Andererseits ist die Capacität des Kupfers im $(n-1)$ ten Elektromotor $A - Z - a$, im

$(n-2)$ ten $A-Z-2a$, endlich im ersten $A-Z-(n-1)a$. Substituirt man diese Werthe wiederum in Formel (a) respective für Z und C , um so die Intensitäten der Zinkplatten aller einzelnen Plattenpaare zu bestimmen, die sich dann durch Ueberleitung zum Zinkpol summiren, so wird man finden, dafs auf der Zinkpolplatte folgende Intensitäten zusammenfliessen:

$\frac{2(A-Z)}{A}$ vermöge eigener Elektricitätsentwicklung.

$\frac{2(A-Z-a)}{A}$ vom $(n-1)$ ten Plattenpaare übergeleitet.

$\frac{2(A-Z-2a)}{A}$ vom $(n-2)$ ten Plattenpaare übergeleitet.

etc.

$2[A-Z-(n-1)a]$ vom ersten Plattenpaare übergeleitet.

Die Summe dieser Werthe ist folgende:

$$\frac{2n(A-Z)-2a[1+2+3 \dots (n-1)]}{A}.$$

Da nun:

$$2[1+2+3 \dots (n-1)] = n(n-1),$$

so geht voriger Ausdruck, welcher den Werth von I_z giebt, mit Rücksicht, dafs $A=Z+C+(n-1)a$ und $(n-1)a=S$, über in:

$$I_z = \frac{n(S+2C)}{A},$$

welches die Formel (1) für den Zinkpol ist. Durch eine analoge Herleitung finden wir die zugehörige Formel für den Kupferpol.

Die Herleitung der Formel (4), welche für eine, zwischen den Polen befindliche Platte bei Zufügung irgend einer Capacität zu derselben gilt, kann nach folgender Betrachtung geschehen. Man denkt sich die ganze Säule durch die betreffende Platte in zwei partiale Säulen getheilt; so dafs diese Platte eben sowohl den negativen Pol der einen Säule, als den positiven Pol der andern

bildet (oder zu dem betreffenden Pol gehört). Man bestimmt nun die Intensität dieser Platte nach den Formeln (1), indem man sie erst als den Pol der einen Partialsäule betrachtet, und die ganze andere Partialsäule mit zu ihrer Capacität rechnet; dann, indem man sie als den Pol der andern Partialsäule betrachtet, und nun die erste Partialsäule zu ihrer Capacität rechnet. Die Differenz beider Intensitäten, da sie entgegengesetzter Natur sind, giebt die wirkliche Intensität.

Nach einer analogen Herleitungsweise, die ich, da sie in der Ausführung ohne Schwierigkeit, in der Darstellung aber umständlich ist, nicht hersetzen will, sind auch die Formeln (5) bis (9) gefunden, von deren Richtigkeit sich leicht jeder selbst durch Vornahme dieser Entwicklung überzeugen kann.

Da man sich zur Prüfung der Intensität der Säule des condensirenden Elektroskops zu bedienen pflegt, durch Ansatz desselben an die prüfende Platte aber die Capacität, und mithin Intensität derselben abgeändert wird, so wird es nicht überflüssig seyn, die Anwendung der vorigen Formeln auf diesen Fall noch besonders zu betrachten.

Stellen wir uns vor, zum Zinkpol, der nach Formel (1) die Intensität

$$\frac{n(S+2C)}{A}$$

hat, werde ein condensirendes Elektroskop, welches bei stattfindender Condensation die Capacität K hat, gefügt, so wird hiedurch die Intensität des Zinkpols (an den Stellen wo keine Condensation stattfindet) übergehen in

$$\frac{n(S+2C)}{A+K},$$

wo A die Capacität der Säule noch ohne hinzugefügten Condensator bezeichnet. Der Condensator (samt Elektroskop) läßt sich als aus zwei Theilen bestehend betrachten, einer Oberfläche von der Capacität F , auf wel-

cher keine Condensirung statt hat, und einer zweiten, von der Capacität G , welche durch m fache Condensirung in mG übergeht. Sonach ist $K = F + mG$, und die condensirte Intensität auf der condensirenden Fläche

$$= \frac{mn(S+2C)}{A+F+mG},$$

Es giebt also ein Maximum der Condensirung, welches dann stattfindet, wenn $A+F$ gegen mG verschwindet; und dieß Maximum der mittelst des Condensators zu erlangenden Intensität verhält sich zu der Intensität, welche, ohne Zufügung des Condensators, auf dem Pole der Säule statt gehabt haben würde $= A : G$, d. h. wie die Capacität der ganzen Säule, ohne Condensator und Elektroskop, zur Capacität der condensirenden Oberfläche des Condensators noch ohne Condensation. Es geht hieraus hervor, daß nur ein Condensator von sehr kleiner Oberfläche und sehr starker condensirender Kraft, bei Anbringung an einem Pole der isolirten Säule, Nutzen gewähren kann.

Da man beim Gebrauche des condensirenden Elektroskops, nach erfolgter Ladung, dasselbe von der Säule trennt und die Condensation aufhebt, wonach sich die vorher auf der condensirenden Oberfläche G verdichtete Elektricität mit über die nicht condensirende Oberfläche F verbreitet, so ist, um die Intensität des condensirenden Elektroskops nach dieser Operation zu finden, obiger Ausdruck eigentlich noch mit $\frac{G}{F+G}$ zu multipliciren.

Schließlich möge noch eines Umstandes gedacht werden, über den uns alle bisherigen Experimental-Untersuchungen, welche über die Säule geführt worden sind, in Ungewissheit lassen. Verbreiten sich die Elektricitäten im Gleichgewichtszustande, wie er bei der ungeschlossenen Säule statt hat, bloß längs der äußern Oberfläche der Säule, oder auch in einigem Grade zwischen

die Berührungsflächen der feuchten Scheiben und Metallplatten? Natürlich muß die Entscheidung dieser Frage auf den Werth von S in vorstehenden Formeln den entschiedensten Einfluß haben. Ich hoffe, mittelst einer elektrometrischen Vorrichtung, die ich mir dazu fertigen lasse, hierauf bald eine bestimmte Antwort geben zu können. Einige vorläufige Versuche scheinen mir anzuzeigen, daß bloß die Außenfläche in Betracht zu ziehen sey.

IV. *Einige Bemerkungen über Fechner's „Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus;“ von C. F. Schönbein.*

Es ist meine Absicht nicht, hier in eine specielle Erörterung der Arbeit einzutreten, welche der eifrige und verdiente Forscher auf dem galvanischen Gebiete unter obigem Titel neulichst in den Annalen veröffentlicht hat. Die Würdigung der Einwürfe, welche von Fechner gegen die Fundamentalversuche De la Rive's vorgebracht worden sind, überlasse ich vor der Hand dem Genfer Physiker selbst, der nach so starken Angriffen das wissenschaftliche Publicum wohl nicht lange auf seine Vertheidigung warten lassen kann. Ich gedenke in dieser Abhandlung hauptsächlich nur den Versuch zu besprechen, welchen Fechner als *Experimentum crucis* gegen die chemische Theorie geltend zu machen sucht, und von dem Seite 509 in No. 12, 1837, der Annalen die Rede ist. Zunächst will ich die Resultate anführen, die in Beziehung zu dem fraglichen Gegenstand stehen, und zu welchen mich meine neueren Volta'schen Untersuchungen geführt haben. Ich bediente mich bei denselben eines Galvanometers, das einige Tau-

send Windungen hat, mit einem äußerst leicht beweglichen astatischen System von Nadeln versehen ist, und das somit einen hohen Grad von Empfindlichkeit für Volta'sche Ströme besitzt.

Erste Reihe von Versuchen. Zehn möglichst gleiche Zink-Kupferplattenpaare wurden zu einem Becherapparate so angeordnet, daß die Stellung der einen Hälfte der Paare widersinnig in Bezug auf die andere Hälfte war. Als Flüssigkeit diente gewöhnliches Brunnenwasser. Im Augenblick des Schließens dieser Säule erfolgte eine schwache Ablenkung der Nadel, aber nach wenigen Minuten schon kehrte dieselbe auf Null zurück, und es blieb das Stromgleichgewicht fortdauernd ungestört. Wurde aber, nachdem die Säule einige Zeit geschlossen war, ein Element aus dem einen der beiden Zellsysteme herausgenommen, so ergab sich beim Wiedereintauchen desselben eine Abweichung der Nadel im Sinne des anderen Systems, welche Ablenkung bald etwas mehr, bald etwas weniger, als 20° betrug. Liefs man die Säule geschlossen, so kehrte die Nadel schnell auf Null zurück.

Zweite Reihe von Versuchen. Bestand das Stromgleichgewicht zwischen den beiden vorhin erwähnten Zellsystemen, und wurde zu dem Wasser des einen Zellsystemes $\frac{1}{100}$ gewöhnlicher Schwefelsäure zugefügt, so zeigte sich im Augenblicke des Schließens der Säule ein Uebergewicht des Stromes auf Seite der Säurezellen, was durch eine Abweichung der Nadel um einen halben Umkreis in dem angegebenen Sinne angezeigt wurde. Liefs man die Säule geschlossen, so stellte sich das Stromgleichgewicht in ganz kurzer Zeit wieder her. War dieser Zustand eingetreten, so konnte man vermittelst der Platindrähte, welche die Enden der Zellsysteme mit dem Galvanometer leitend verbanden, oder auch durch ein den Säurezellen zugehöriges Plattenpaar die Säure öffnen und schliessen, ohne dadurch das elektrische Gleichgewicht zu stören. Wurde aber ein Element aus den

Wasserzellen entfernt und dann wieder in seine vorige Stelle gebracht, so ergab sich eine Ablenkung im Sinne der Säurezellen, die etwa 50° betrug; ja, was merkwürdig ist, eine Abweichung im gleichen Sinne, nur eine etwas schwächere, erfolgte, wenn man ein Plattenpaar nur etwas hob und wieder senkte. Bald aber trat auch in diesen beiden Fällen wieder das Stromgleichgewicht ein. Eine andere sonderbare, von mir beobachtete Thatsache, die Erwähnung verdient, ist die, daß wenn durch Oeffnen und Schließen der Säule vermittelst eines Elementes der Wasserzellen, das Stromgleichgewicht gestört wurde, unmittelbar nachher auch eine Ablenkung der Nadel im gleichen Sinne, jedoch in etwas schwächerem Grade, erhalten werden konnte, dadurch, daß man durch einen der Platindrähte oder durch ein Plattenpaar der Säurezellen die Verbindung der Säule mit dem Galvanometer aufhob und wieder herstellte. Einige Minuten reichten jedoch immer hin, die Säule, wenn man sie in Ruhe liefs, zu indifferenziren, d. h. in einen Zustand des elektrischen Gleichgewichtes zu versetzen, aus welchem sie allein nur wieder durch Wegnahme und Wiedereinsetzung, oder durch Hebung und Senkung eines Elementes der Wasserzellen gebracht werden konnte. Die Gröfse der Stromdifferenz, welche durch das angegebene Mittel erzielt wurde, zeigte sich sonderbarerweise zu verschiedenen Zeiten, wo der Versuch angestellt wurde, sehr verschieden; ja manchmal war es gar nicht möglich, die Säule auf die erwähnte Weise elektrisch zu differenziren; obgleich die Umstände ganz so zu seyn schienen, wie in den Fällen, wo das Gegentheil erfolgte. Bei Anwendung eines Wassers, das auf 100 Th. einen Theil Schwefelsäure enthielt, zeigte sich im Momente der Schließung der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, die sich aber bald auf Null reducirte. Das gleiche Resultat wurde erhalten bei Verwechslung der Plattenpaare der beiden Zellensysteme;

auch konnte die Säule auf die oben angegebene Weise differenzirt werden. Bei $1\frac{1}{2}$ Th. Säure keine Ablenkung; bei 2 Th. dito; bei $2\frac{1}{2}$ Th. anfangs ganz schwache Ablenkung im Sinne der Wasserzellen. Wurde bei diesem Versuche das Wasser, das einige Stunden functionirt hatte, durch frisches ersetzt, so erfolgte beim Schließen der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, welche aber nur von ganz kurzer Dauer war, und der schon nach kaum einer Minute das Gleichgewicht folgte. Bei 3 Th. Säure keine Abweichung; bei $3\frac{1}{2}$ dito; bei 4 nur eine augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei $4\frac{1}{2}$ keine; bei 5 dito; bei $5\frac{1}{2}$ nur eine schwache augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei 6 dito, aber im Sinne der Wasserzellen; bei 7 und 8 dito, um etwa 40° ; bei 9, 10, 11 keine Abweichung; bei 15 starke Abweichung im Sinne der Säurezellen, schnell trat jedoch wieder Gleichgewicht ein; bei 20 Th. Säure und 100 Th. Wasser keine Abweichung.

Dritte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellsystem ein Gemisch aus 100 Th. Wasser und 1 bis 10 Th. gewöhnlicher Salzsäure bestehend, während das andere System bloß Wasser hatte, so erfolgte keine Ablenkung der Nadel; bei 15 Th. Säure anfänglich auch keine, bald aber wurde die Nadel um 40° im Sinne der Wasserzellen abgelenkt; sie kehrte jedoch wieder auf Null zurück, um aber später wieder in der angegebenen Richtung abzuweichen. Dieser Wechsel von Gleichgewicht und Störung desselben trat verschiedene Male ein. Bei 20 bis 25 Th. Säure ziemlich lang dauernde Abweichung von 40° im Sinne der Wasserzellen. Bei 30 Th. Säure wurde im gleichen Sinne die Nadel mehrere Male im Kreise herumgetrieben. Der gleiche Versuch mit 25 und 30 Th. zu einer andern Zeit angestellt, lieferte ein ganz anderes Resultat; es wurde nämlich das Gleichgewicht weder in dem einen noch andern Sinne gestört.

Vierte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellensystem bloß Wasser, das andere eine Flüssigkeit die aus 100 Th. Wassers und 5, 10, 15, 20 Th. gewöhnlicher Salpetersäure bestand, so blieb beim Schließen der Säule die Nadel in vollkommener Ruhe. Bei 25 Th. Säure ergab sich eine Abweichung von 50° im Sinne der Wasserzellen, und zwar eine ziemlich lang andauernde; bei 30 Th. schwächere Ablenkung in gleichem Sinne; bei Verwechslung der Plattenpaare der Systeme zeigte sich im letzteren Versuche gar keine Stromdifferenz. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, daß in den meisten der angeführten Fälle, wo das Stromgleichgewicht entweder schon beim Schließen der Säule bestand oder bald nachher eintrat, die Plattenpaare der Wasserzellen durch Platindrähte ersetzt werden konnten, ohne daß dadurch eine wesentliche Veränderung in dem elektrischen Zustand der Säule herbeigeführt worden wäre; und erfolgte auch anfänglich eine Störung des Gleichgewichts, so stellte sich dasselbe in wenigen Augenblicken wieder her.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich nun als Hauptresultat, daß nur in seltenen Fällen die Ungleichheit der Flüssigkeit der beiden Zellensysteme ein elektrisches Uebergewicht des einen Systemes über das andere bestimmt, und daß in dem Falle, wo die Plattenpaare beider Systeme gleich sey, das Stromgleichgewicht die Regel ist. Wenn ich anders die Angaben Fechner's richtig verstanden habe, so scheinen dieselben die Behauptung zu enthalten, daß, falls zwischen den Systemen der in Wasser befindlichen Plattenpaare elektrisches Gleichgewicht besteht, dieses gestört werde, wenn man in eines der Systeme Säure bringt, und zwar so, daß das unter solchen Umständen eintretende Uebergewicht auf Seite der Wasserzellen wäre. Würde dem wirklich so seyn, so stände diese Thatsache, wie mir scheint, im Widerspruche mit den Grundsätzen der Con-

tacthypothese; denn diesen zufolge wirkt, nach Fechner's eigenen Worten, »die Zufügung der Salzsäure verstärkend nur durch Verminderung des in der Kette vorhandenen Leitungswiderstandes, und diese Verminderung kommt der Elektricität, welche sich durch Contact in den Zellen ohne Säure entwickelt, in ihrem Kreisläufe durch die ganze Kette eben so gut zu Statten, als der Elektricität der Plattenpaare, die sich unmittelbar in der sauren Flüssigkeit befinden.« Wenn dieses der Fall ist, wie kann denn, da nach der Volta'schen Theorie beide Systeme der Elemente eine gleiche Menge von Elektricität entwickeln, unter den obwaltenden Umständen eine Stromdifferenz entstehen? Wie mir vorkömmt, dürfte, eine genügende Antwort auf diese Frage zu geben, der Contacthypothese sehr schwer fallen. Wie ich aber vorhin schon bemerkte, sind die Stromdifferenzen nur seltene, und ich möchte sagen nur zufällige Ausnahmen von der Regel, und es findet, gerade so, wie es Volta's Ansicht verlangt, durchschnittlich elektrisches Gleichgewicht statt.

Aber steht denn ein solches Gleichgewicht bei einer so grossen Differenz der beiden Zellsysteme in Bezug auf die in derselben stattfindenden chemischen Thätigkeiten im Widerspruche mit den Grundsätzen der chemischen Theorie? Ich antworte mit Nein, und glaube diese Behauptung durch folgende Gründe rechtfertigen zu können. Die chemische Theorie nimmt allerdings an, daß das Quantum der in einer hydroelektrischen Kette entwickelten Elektricität in einem directen Verhältnisse zu der Summe der in ihr stattfindenden chemischen Thätigkeiten stehe, und ich sollte denken, daß die Richtigkeit einer solchen Annahme durch die Faraday'schen Resultate aufser allen Zweifel gestellt worden ist. Zu gleicher Zeit behauptet aber auch die nämliche Theorie, daß die an den Endgliedern einer Säule auftretenden entgegengesetzten Elektricitäten, falls dieselbe geschlossen ist, auf

auf zwei Wegen mit einander sich vereinigen. Ein Theil dieser Elektricitäten gleicht sich durch die Säule selbst aus, wodurch dasjenige entsteht, was De la Rive *contrecourant* nennt; ein anderer Theil aber vereinigt sich durch das die Pole der Säule verbindende Leitungsmittel, und hierin haben wir das, was man gewöhnlich als den eigentlichen Strom der Säule betrachtet. Je schlechter nun die Leitungsfähigkeit des Mediums, durch welches die Pole mit einander communiciren, und je geringer der Leitungswiderstand ist, den die Säule selbst einem Strome entgegensetzt, eine um so gröfsere Menge von Elektricitäten vereinigt sich innerhalb der Kette. Wie die Erfahrung lehrt, kann das Mifsverhältnifs zwischen der Leitungsfähigkeit der Säule und derjenigen des Mittels, das die Pole verbindet, so grofs werden, dafs durch letzteres keine mefsbare Strommenge mehr geht.

Nehmen wir nun vorerst in unserer oben beschriebenen Vorrichtung an, nur das System der Säurezellen erzeuge Elektricität, und betrachten wir die übrigen Theile des Apparates blofs als Verbindungsmittel der Pole der Säule, welche durch das Säurezellensystem gebildet wird. Es ist offenbar, dafs der Leitungswiderstand, den das die Pole verbindende Medium in dem vorliegenden Falle leistet, sehr grofs, und um vieles bedeutender ist, als der Widerstand, den die nach Vereinigung strebenden Elektricitäten in dem Säurezellensystem selbst zu überwinden haben. Aus diesem Grunde wird daher auch durch den Galvanometerdraht nur ein sehr kleiner Bruchtheil des von der Säule erzeugten Stromes gehen. Wendet man zur Verbindung der Wasserzellen anstatt der Zink-Kupferplattenpaare Platin an, so wird dadurch der Leitungswiderstand so sehr vermehrt, dafs durch den Galvanometerdraht, d. h. durch die Wasserzellen nicht mehr ein Strom sich bewegt, der im Stande wäre, selbst einen höchst empfindlichen Multiplicator zu afficiren. Werden die Wasserzellen ebenfalls durch ho-

mogene Leitungsbogen, welche aus leicht oxydirbaren Metallen, z. B. aus Eisen, Kupfer, Zink etc., bestehen, mit einander verbunden, so erfolgt eine Abweichung der Nadel im Sinne der Säurezellen. Dieses Resultat erklärt sich ganz einfach aus der Verminderung des Leitungswiderstandes; denn nach De la Rive's, Faraday's, Fechner's und meinen eigenen Untersuchungen leisten Metalle, welche zwischen eine Flüssigkeit gestellt und von dieser chemisch afficirt werden, einem Strome geringeren Widerstand, als der ist, den unter sonst gleichen Umständen Metalle zeigen, die chemisch indifferent gegen die stromleitende Flüssigkeit sind. (Versteht sich von selbst, dafs, im Fall diese Flüssigkeit Wasser ist, zunächst der in demselben aufgelöste Sauerstoff chemisch auf die erwähnten oxydirbaren Metalle wirkt; es kommen jedoch auch hiebei noch chemische Tendenzen mit in's Spiel.) Da ein Verbindungsbogen aus Kupfer-Zink weniger Leitungswiderstand verursacht, als ein solcher aus Platin, so müfste, oben Gesagtem zufolge, eine Abweichung im Sinne der Säurezellen erfolgen, im Fall die Wasserzellen mittelst Kupfer-Zinkbögen communicirten und letztere nur als Leiter wirkten. Wie schon erwähnt, findet in der Regel eine solche Abweichung nicht statt, und andererseits wissen wir, dafs die Kupferzinkpaare im Wasser für sich selbst einen Strom verursachen, hinsichtlich seiner Richtung entgegengesetzt demjenigen, der in den Säurezellen entsteht. Aus diesen beiden That-sachen folgt nun, dafs ersterer Strom gerade hinreicht, um demjenigen Strome das Gleichgewicht zu halten, welcher von den Säurezellen aus durch den Galvanometerdraht in die Wasserzellen etc. gehen würde, falls in den letzteren die Kupfer-Zinkbogen blofs als Leiter sich verhielten. Es ergibt sich, mit andern Worten, aus diesen That-sachen die Gleichheit beider in Rede stehenden Ströme. Dafs in der That unter den angegebenen Umständen die Ruhe der Galvanometernadel auf der Gleich-

heit dieser Ströme beruht, ergiebt sich auch aus dem Umstande, daß jene im Sinne der Säurezellen abweicht, sobald man ein Plattenpaar der Wasserzellen umkehrt und eine Ablenkung im Sinne der Wasserzellen eintritt, wenn ein Plattenpaar der Säurezellen in Bezug auf die Anordnung der übrigen diesen Zellen angehörigen Elemente widersinnig gestellt wird; und zwar ist die Gröfse der Abweichung in beiden Fällen die gleiche. Es würde auch zu weit führen, wenn ich hier in eine weitere Erörterung der Frage mich einliesse, warum die beiden fraglichen Ströme gleich grofs seyen; ich will nur so viel bemerken, daß diese Gleichheit in Verbindung steht mit der bekannten Thatsache, gemäß welcher zwei Säulen aus der gleichen Art und Anzahl Volta'scher Elemente zusammengesetzt, aber, verschiedene flüssige Leiter habend, dieselbe elektrische Tension an ihren Polen zeigen. Diese Thatsache ist von De la Rive in neuester Zeit mehrere Male im Sinne der chemischen Theorie besprochen worden, und ich werde später bei einer anderen Gelegenheit auch wieder auf sie zurückkommen.

Was nun die Ursache der Stromdifferenzen betrifft, welche, meinen oben angeführten Versuchen zufolge, bisweilen eintreten, sowohl im Sinne der Wasserzellen, als auch in demjenigen der Säurezellen, so liegt dieselbe wohl zunächst in Veränderungen begründet, welche die Plattenpaare in Bezug auf ihr Stromleitungsvermögen erleiden. Da die fraglichen Differenzen durchschnittlich sehr klein sind, indem sie nur durch die empfindlichsten Galvanometer angezeigt werden, so folgt auch, daß die Leitungsmodificationen der Plattenpaare nur sehr unbedeutend sind. Wodurch nun aber diese Veränderungen veranlaßt werden, ob durch die chemische Einwirkung der Flüssigkeiten der Zellen auf die Metalle, ob durch mechanische Einflüsse, oder ob sie zusammenhängen mit den Erscheinungen, welche Ritter an den sogenannten secundären Säulen beobachtet hat, weifs ich dermalen

noch nicht anzugeben. Ich werde jedoch, sobald ich die nöthige Muße hiezu habe, diese interessante Thatsache, wie auch die oben erwähnte Differenzirung unserer symmetrisch widersinnig gebauten Säule zum Gegenstande genauer Untersuchungen machen.

Voranstehende Erläuterungen, denke ich, sollten genügen, um darzuthun, dafs das Resultat des Versuches von Fechner in keinerlei Art von Widerspruch steht mit den Grundsätzen der chemischen Theorie. Um Argumente gegen letztere vorzubringen, von der Art, wie die es sind, welche so eben Gegenstand der Besprechung waren, hätte übrigens meines Erachtens der genannte Naturforscher gar nicht nöthig gehabt die eine Hälfte seiner Säule widersinnig zu construiren. Wird z. B. die eine Hälfte der Zelle mit Säure, die andere Hälfte mit Wasser gefüllt, und werden sämmtliche Plattenpaare nach dem Schema der Volta'schen Säule, d. h. alle rechtsinnig, angeordnet, so ist es eine bekannte Thatsache, dafs der Strom, der aus der ganzen Säule resultirt, viel schwächer ist, als der Strom, den für sich allein die Hälfte der in die Säure eintauchenden Plattenpaare liefert; ja eine geringere Anzahl, als die Hälfte dieser Elemente würde schon die Kraft der ganzen Säule übertreffen. Offenbar könnte man nun auch mit Fechner fragen: Warum, wenn nach der chemischen Theorie die Quantität des Stromes proportional ist der Summe der chemischen Thätigkeiten, zeigt sich der Strom der ganzen Säule schwächer, als der eines Theiles derselben; findet doch im Theil eine geringere chemische Action statt, als im Ganzen? Allerdings müßte die Beantwortung dieser Frage für die chemische Theorie eine baare Unmöglichkeit seyn, würde dieselbe den Leitungswiderstand völlig unbeachtet lassen. Diefs thut sie bekanntlich aber nicht nur nicht, sondern sie würdigt eben so sehr, als es nur immer die Volta'sche Hypothese thun kann, diesen für die Theorie der Säule so wichtigen Um-

stand. Da übrigens De la Rive in seinem Memoir: *Recherches sur la cause de l'Electricité voltaïque*, 1836, den Gegenstand, der sich auf die letztgestellte Frage bezieht, umständlich besprochen hat, so bedarf es von meiner Seite auf dieselbe keiner Antwort mehr. Was das von Fechner, Seite 511 unter 5), gegen die chemische Theorie Gesagte betrifft, so erscheint mir dasselbe eben so wenig begründet, als ich dessen vorhin erwähnten Versuch als *Experimentum crucis* gegen die von mir vertheidigte Ansicht betrachten konnte. Da ich in diesem Aufsätze noch einige andere Gegenstände zu besprechen habe, so vermag ich jetzt nicht in eine specielle Erörterung des fraglichen Einwurfes einzutreten, und ich muß mich begnügen, demselben nur wiederholt die allgemeine Bemerkung entgegenzustellen, daß nach den Grundsätzen der chemischen Theorie die in den Endgliedern einer Säule frei werdenden Elektricitäten, theils durch die letztere selbst, theils durch den Schließungsdraht mit einander sich vereinigen, und daß die Quantität der auf ersterem Wege sich ausgleichenden Elektricitäten die Menge derjenigen Elektricitäten, welche auf dem zweiten Wege zusammentreten, um so mehr übertrifft, je größer das Quantum der an den Polen entbundenen $-E$ und $+E$, und je bedeutender der Leitungswiderstand des Schließungsdrahtes ist.

F. erwähnt in seiner Abhandlung des von mir in den Annalen (Bd. XXXIX S. 351) bekannt gemachten Versuches, und spricht demselben alle Beweiskraft zu Gunsten der chemischen Theorie ab. Wenn ich zu voreilig einen Schluss aus dem Resultate meines Versuches gezogen habe, so kann ich mich wenigstens damit trösten, daß ein Meister der elektrischen Wissenschaft, Faraday, unabhängig von mir in den ganz gleichen Fehler verfallen ist; denn derselbe hat aus dem Verhalten eines aus Platin und passivem Eisen bestehenden und in Salzsäure eintauchenden Plattenpaares eine Folgerung

abgeleitet, welche mit der meinigen vollkommen übereinstimmt. (Siehe *Philosoph. Mag. Vol. IX p. 60, 1836.*) Der von F. gemachte Vorwurf trifft daher den berühmten englischen Naturforscher eben so stark, als meine Wenigkeit. Indessen ist es mir doch nicht möglich, das über die Richtigkeit unseres Schlusses gefällte Urtheil als entscheidend zu betrachten; denn die Gründe, auf welche sich dasselbe stützt, sind, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf, Partheigründe, und keine solche, die in der ganzen physikalischen Welt unbestrittene Gültigkeit haben.

Sagen, dafs passives Eisen ein negatives Metall sey, heist in der Sprache der chemischen Theorie nichts anderes, als dafs dasselbe weniger leicht chemisch afficirt oder oxydirt werde, als gewöhnliches Eisen. Wenn man aber nun Fechner auch wirklich zugesteht, das passive Eisen sey ein sogenanntes negatives Metall, wie kommt es denn, dafs wenn man dasselbe z. B. mit Kupfer Voltaisch combinirt und ein solches Paar in Kupfervitriollösung eintaucht, es (das Eisen) auf einmal wieder ein positives Metall, d. h. Kupfer fällend wird? Wie mir scheint, enthält die Theorie des genannten Naturforschers keinen Grund für irgend eine Veränderung in dem elektromotorischen Verhalten des Eisens unter den angegebenen Umständen.

Eben so schwer möchte es auch F. seyn anzugeben, warum das natürliche Eisen, in Volta'scher Verbindung mit dem passiven, letzteres wieder zum positiven Metalle macht, wenn jenes zuerst in Salpetersäure taucht, und warum umgekehrt das natürlich positive Eisen in den sogenannten negativen Zustand tritt, wenn man es nach dem passiven Eisen in die genannte Säure einführt. Da Fechner's Theorie zufolge die chemische Action keine Elektrizitätsquelle ist, so sollte, wird z. B. passives Eisen mit natürlichem combinirt, es in Bezug auf den elektrischen Erfolg völlig einerlei seyn, welches dieser beiden

Metalle zuerst in die Salpetersäure eintaucht; es sollte das negative Eisen bei jeder Schließungsweise der Kette fortfahren, seinen elektromotorischen Charakter beizubehalten. Meinen Versuchen zufolge verhält sich das passive Eisen zum gewöhnlichen, im Fall mit dem letzteren die Kette geschlossen wird, negativ; es behält diesen Charakter aber nur einige Augenblicke, und schnell hört jeder Gegensatz zwischen beiden Metallen auf. Taucht man umgekehrt das natürliche Eisen zuerst in gewöhnliche Salpetersäure, so zeigt sich das passive Metall ebenfalls nur für wenige Momente negativ, und sobald es thätig geworden ist, hört jede elektrische Strömung auf. Bringt man einen Eisendraht, der durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure von 1,35 unthätig gemacht worden ist, in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so kann derselbe ziemlich lange in letzterer stehen, ohne eine Kupferfällung zu veranlassen. Combinirt man aber einen solchen Draht mit Kupfer, und läßt das Paar in die gleiche Metallsalzlösung treten, so schlägt sich augenblicklich Kupfer an dem Eisen nieder. Wird das Galvanometer zwischen das Kupfer und das passive Eisen gebracht, so zeigt sich, daß ersteres Metall im Augenblicke des Eintauchens noch positiv gegen das Eisen ist; allein schnell folgt Kupferfällung am Eisen und damit auch eine Umkehrung des Stromes. Gewöhnliches Eisen, Zink, Zinn, Kadmium, kurz Metalle, welche chemisch auf die Kupfersalzlösung, wenn auch noch so schwach, wirken, veranlassen die gleiche Erscheinung. Anders aber verhalten sich diejenigen metallischen Körper, welche vollkommen chemisch indifferent gegen das Kupfersalz sind, wie z. B. chemisch reines Gold und Platin. Silber, das nur Spuren von einem leichter oxydirbaren Metalle enthält, wie z. B. Kupfer, wirkt wie dieses Metall. Daß letzteres von einer Kupferoxydsalzlösung chemisch afficirt wird, ist eine bekannte Thatsache, und deswegen macht auch das Kupfer keine Aus-

nahme von der vorhin angegebenen Regel. Der Umstand nun, daß das mit dem passiven Eisen Voltaisch combinirte Metall von der Flüssigkeit, welche das Plattenpaar aufnimmt, chemisch angegriffen wird, wirkt so entscheidend auf das Resultat, d. h. auf das chemische und elektrische Verhalten des Eisens, ein, daß man, bei vorurtheilsfreier Beurtheilung der in Rede stehenden That-sachen, wohl kaum umhin kann, als primitive Ursache des positiv und chemisch Thätigwerdens des negativen und chemisch unthätigen Eisens die chemische Action des Metalles zu betrachten, welches mit dem Eisen verbunden ist. Gesteht man aber die chemische Thätigkeit diese Rolle zu, so erklärt man jene damit auch als Elektrizitätsquelle.

Nach Fechner's Meinung besteht der passive Zustand des Eisens in einer eigenthümlichen Veränderung der Oberfläche dieses Metalles, welche Veränderung sowohl durch Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd veranlaßt werden kann. Ob nun gleich diese Substanzen, und, wie ich anderwärts gezeigt habe, auch die salpetrichen Säure, die Auflösungen der Quecksilbernitrate, Gold, Platinsalze etc. dieselbe Wirkung auf das Eisen hervorbringen; so ist von mir, namentlich in meinem Werkchen: »Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff,« dargethan worden, daß die Passivität dieses Metalles durch einen elektrischen Strom von bestimmter Richtung und Intensität hervorgerufen werden kann, und daß die meisten Passivierungsmethoden, wo nicht alle, auf einer solchen Stromwirkung beruhen. Schließt man z. B. eine Volta'sche Säule mit einem gewöhnlichen Eisendrahte, indem man denselben in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eintauchen läßt, so schlägt sich keine Spur Kupfers an dem Eisen nieder, und es entwickelt sich an diesem Metall Sauerstoffgas, gerade so wie am Platin. Wird aber das Kreisen des Stromes nur für einen Augenblick unterbrochen, so findet sogleich Ku-

pferfällung am Eisendrahte^e statt. Dieser Versuch, wie viele andere ähnliche, die von mir in den Annalen und in dem vorhin angeführten Werkchen umständlicher beschrieben, als bis jetzt von den deutschen Physikern beachtet worden sind, scheinen zu beweisen, daß der eigenthümliche Zustand des Eisens eine Stromwirkung ist, die zunächst in einer Veränderung der Affinitätsverhältnisse dieses Metalles zum Sauerstoffe besteht, und die, merkwürdig genug, unter Umständen eintritt, wo man, unseren heutigen Theorien zufolge, gerade den entgegengesetzten Effect erwarten sollte.

Fechner muß annehmen, daß das Eisen, so lange es innerhalb der Kuperauflösung als positiver Pol einer Säule functionirt, ein negatives Metall sey. Ich weiß nun freilich nicht, in wiefern nach der Volta'schen Hypothese das positive Eisen ein negativer Körper gerade dadurch werden muß, daß es als positiver Pol dient. Man sollte meinen, dieser Umstand würde dazu beitragen die natürliche Positivität des Eisens, also auch seine Oxydirbarkeit eher zu vermehren als zu vermindern oder gar aufzuheben. Ich bin freilich auch außer Stande zu sagen, auf welche Weise der elektrische Strom den chemischen Charakter des fraglichen Metalles verändert, und ich muß mich bis jetzt noch darauf beschränken, die Thatsache zu statuiren. Allein dieß nöthigt mich, bei meiner Ansicht über den Quell der Volta'schen Electricität durchaus nicht eine Annahme zu machen, die zu den Grundsätzen der chemischen Theorie so übel paßt, als die vorhin besprochene zu den Principien der Voltaisten.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des in Rede stehenden Gegenstandes sey es mir erlaubt, hier eine Meinung über die Ursache der Passivität des Eisens auszusprechen, auf welche ich zwar keinen besonderen Werth lege, die aber, weil bis jetzt alle gemachten Erklärungsversuche gescheitert sind, doch einige Beachtung verdie-

nen dürfte. Die heutige Chemie erklärt die Verschiedenheit der Eigenschaften qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzter (isomerer) Körper aus einer verschiedenen Verbindungsweise der kleinsten Theilchen ihrer constituirenden Elemente. Sollte es nun nicht möglich seyn, dafs, unter gegebenen Umständen, auch gleichartige Atome sich verschiedenartig gruppiren, und somit verschiedenartige Körper bilden könnten? Der Schwefel, der Phosphor und das Selen beweisen in der That, dafs derselbe einfache Stoff im Stande ist, in verschiedenen Zuständen zu existiren. Diese Zustände beziehen sich allerdings zunächst nur auf physikalische Verhältnisse, z. B. auf die der Cohärenz und des Lichtes; es ist aber nicht unwahrscheinlich, dafs z. B. der zähe Schwefel und der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Phosphor in einigen Beziehungen einen anderen chemischen Charakter haben, als der ist, den diese Substanzen in ihrem normalen Zustande besitzen. Auch dürfte sich der schwarze und rothe Phosphor unter gewissen Umständen chemisch anders als der gewöhnliche verhalten. Bis jetzt hat man freilich über diesen interessanten Gegenstand vom chemischen Standpunkte aus noch wenig oder keine Untersuchungen angestellt; allein es sind anderweitige Thatsachen genug, die zeigen, dafs eine Veränderung des Cohärenzzustandes eines Körpers oft auch dessen chemischen Charakter modificirt. Derartige Cohärenzveränderungen sind bis jetzt hauptsächlich durch Hülfe der Wärme, in einigen Fällen aber auch durch die des Lichtes erzielt worden; ich erinnere in letzterer Beziehung an die Färbung, welche der Phosphor im Lichte erleidet. Wenn nun die beiden genannten Imponderabilien einen solchen Einfluß auf gewisse Körper ausüben, warum sollte nicht auch ein so mächtiges Agens, wie die strömende Elektricität, welche die innigsten chemischen Verbindungen der Elemente aufzuheben im Stande ist; ich frage, warum sollte ein Strom nicht auch in ge-

wissen Fällen Veränderungen in der Molecülaraggregation mancher Körper, z. B. also des Eisens, veranlassen können und damit auch deren chemische Eigenschaften modificiren? Wenn ich nun die Vermuthung ausspreche, daß der Strom einer Säule, der durch das Eisen z. B. in eine Auflösung von Kupfervitriol tritt, den Aggregatzustand dieses Metalles so verändert, daß dasselbe weder mit dem Sauerstoff des elektrolysirten Wassers, noch mit demjenigen des Kupferoxydes sich verbindet, so ist eine solche Conjectur allerdings neu, deswegen aber doch nicht mehr gewagt und mehr unwahrscheinlich als manche chemische Hypothesen, die heutigen Tages eines großen Ansehens genießen und für sehr plausibel gelten. Daß das Eisen in seinem eigenthümlichen Zustande nicht dauernd verharret, beweist nichts gegen die Richtigkeit meiner Ansicht; denn es läßt sich sagen, daß die durch den Strom bewirkte Cohärenzmodification ein dem Eisen gleichsam aufgezwungener Zustand ist, ein Zustand der Spannung, der aufhören muß, sobald die Ursache, die ihn hervorgebracht hat, aufhört zu wirken; mit andern Worten, daß die Theilchen des Metalles wieder in ihre ihnen natürliche Lage zurückkehren, wie z. B. diejenigen einer gespannten Stahlfeder, sobald die Kraft, welche dieselben aus dieser Lage versetzte, nicht mehr thätig ist. Die Thatsache, daß passives Eisen, ohne sich in irgend einer Volta'schen Combination zu befinden, Jahre lang unangegriffen in gewöhnlicher Salpetersäure liegen kann, scheint auf den ersten Anblick hin mit der vorhin geäußerten Vermuthung allerdings ganz unverträglich zu seyn; allein es lassen sich doch Gründe denken, durch deren Annahme die anomale Erscheinung auf die Regel zurückgeführt werden kann. Wie z. B. eine concentrirte Kalialuflösung geschmolzenen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur (nach meinen Erfahrungen selbst noch nahe bei 0°) vor dem Erstarren schützt, so läßt sich auch den-

ken, daß Salpetersäure von einem bestimmten Stärkegrade auf irgend eine Weise das in ihr befindliche passive Eisen verhindern könnte, in seinen normalen Aggregationszustand zurückzutreten. Wie meine Versuche gezeigt haben, kann sich dieses Metall in stark verdünnter Salpetersäure, gerade so wie in Kupfervitriollösung, nur unter Beihülfe eines Stromes passiv verhalten, und selbst in diesem Falle ist noch nöthig, daß das Eisen, ehe es innerhalb dieser Flüssigkeiten die Rolle des positiven Poles spielt, nicht chemisch angegriffen worden sey. (Siehe Annalen, S. 494 und 495 in No. 7, 1836.) Letztere Bedingung für die Erregung des passiven Zustandes ist meiner Ansicht nach von ganz besonderer Wichtigkeit, und scheint mir auf eine ganz eigenthümliche Beschaffenheit der kleinsten Theilchen des Eisens hinsichtlich ihrer chemischen Beziehungen zum Sauerstoff hinzudeuten. Es wäre nämlich nicht unmöglich, daß ein Eisentheilchen nicht nach allen Seiten hin ein in seiner Nähe befindliches Sauerstoffatom gleich stark anzöge; ja es liefse sich sogar als möglich denken, jedes Eisenmolecul habe zwei Hauptseiten, von der Art, daß die eine Seite gegen den Sauerstoffatom anziehend, die andere abstossend wirkte. Vielleicht hat auch der Sauerstoff in Beziehung auf das Eisen zwei chemische Pole. Geben wir nun jedem Eisentheilchen einen solchen polaren Gegensatz, so läßt sich denken, daß ein Strom, der aus dem fraglichen Metall in eine der erwähnten Flüssigkeiten tritt, dessen Theilchen so richtet, daß deren chemische Pole der gleichen Art, d. h. die den Sauerstoff anziehenden, nach innen oder nach der Axe des durch das Metall gehenden Stromes gerichtet würden, die Pole aber, die den Sauerstoff abstossen, nach aussen, d. h. nach der Flüssigkeit. Würde im Gegentheil der Strom aus der Flüssigkeit in das Metall treten, so müßte, dieser Hypothese zufolge, die den Sauerstoff anziehenden Pole der Eisentheilchen nach aussen gewen-

det werden, und diese somit mit dem ihnen dargebotenen Sauerstoff chemisch sich verbinden. Hiemit stimmt nun die Erfahrung vollkommen überein, denn passives Eisen geräth z. B. in gewöhnlicher Salpetersäure in chemische Thätigkeit, sobald es negativer Pol einer etwas kräftigen Kette wird. Was nun das gewöhnliche Eisen betrifft, so wären in demselben, nach der erwähnten Ansicht, dessen kleinste Theilchen in Bezug auf die Lage ihrer chemischen Pole ungefähr so aggregirt, wie sich Ampère in dem gleichen Metalle, bevor es im gewöhnlichen Sinne des Wortes magnetisirt ist, die Molecularströme hinsichtlich ihrer respectiven Richtung zusammengestellt denkt. Bei einer solchen regellosen Anordnung der Theilchen müßten nothwendig auf der Oberfläche des gewöhnlichen Eisens anziehende und abstossende Pole sich befinden, und es müßte dieselbe (die Oberfläche) daher z. B. von Salpetersäure und Kupfervitriollösung angegriffen werden, im Fall das Metall nicht als die Anode eines Stromes diene. Man könnte vielleicht einwenden wollen und sagen, daß der starre Zustand des Eisens der erwähnten Richtung seiner Theilchen oder überhaupt der Veränderung seiner natürlichen Cohärenzverhältnisse ein unüberwindliches Hinderniß entgegenzusetzen müßte. Daß die Theilchen fester Körper ihre gegenseitige Lage verändern können, ohne deshalb erst vorher in den flüchtigen Zustand versetzt werden zu müssen, lehren viele Beispiele, und es hat in der allerneuesten Zeit namentlich Gustav Rose in seiner so interessanten Arbeit über die Bildung des Kalkspaths und des Aragonits dargethan, daß dieser in jenen durch schwache Glühhitze umgewandelt werden kann. Was nun die Wärme in dem einen Falle zu thun im Stande ist, das sollte wohl auch ein Strom in dem andern vermögen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sey es mir erlaubt noch folgende Bemerkungen zu machen. Es könnte wohl seyn, daß die oben supponirte chemische Polarität der

kleinsten Theilchen des Eisens auch im Zusammenhange stände mit den so ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften dieses Metalles. Wenn nämlich nach der Ampère'schen Theorie angenommen werden muß, daß um jedes Molecül des gewöhnlichen Eisens selbst fortdauernd ein Strom kreist, so läßt sich denken, die Ursache dieser Strömung liege eben in dem in Rede stehenden chemisch polaren Zustande der Eisenatome. So viel mir bekannt ist, hat Ampère seine Ströme im Eisen nur postulirt, oder vielmehr dieselben aus den magnetischen Wirkungen des Metalles erschlossen, ohne aber über deren Ursache irgend eine Meinung aufzustellen.

Eben so dürfte vielleicht die Annahme, daß nicht nur die kleinsten Theilchen des Eisens, sondern auch diejenigen anderer Stoffe chemisch polar seyen, den Isomerismus, wie auch die damit mehr oder weniger zusammenhängende Dimorphie, die man bis jetzt mehr nur constatirt, als eigentlich erklärt hat, etwas begreiflicher machen. Je nach der gegenseitigen Lage der Pole der kleinsten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers würden sich letztere mehr oder weniger anziehen, in einem mehr oder weniger stabilen chemischen Gleichgewicht sich befinden; würde die zusammengesetzte Substanz diese oder jene Form etc. haben. Wie gewagt der ausgesprochene Gedanke auch erscheinen mag, so glaube ich doch, daß er die Beachtung der theoretischen Chemiker verdient.

Basel, den 12. April 1838.

V. *Nachtrag zu den galvanischen Combinationen; von Wilhelm Delffs.*

Im achten Bande der zweiten Reihe dieser Annalen, S. 464, habe ich an mehreren Combinationen den Satz nachgewiesen, daß der *Spannungsunterschied*, nicht aber

die *Spannungen*, der Endglieder einer Reihe willkürlich gewählter Metalle in allen Fällen derselbe ist, welchen die Endglieder bei unmittelbarer Berührung erlangen würden. Gilt dieser Satz für *drei* Metalle, so ist er damit offenbar allgemein gültig, da sich alsdann bei Anwendung mehrerer Metalle immer je drei derselben auf zwei werden zurückführen lassen. Es ist leicht, an die Stelle der *bestimmten* Zahlen, durch welche bei den a. a. O. entwickelten Combinationen die Ableitungsgrößen und Spannungsunterschiede der Metalle bezeichnet wurden, *allgemeine* Größen zu setzen, und dadurch der Bemerkung von Pfaff ¹⁾, dafs keine allgemeine Formel aufgestellt sey, welche das in Rede stehende Gesetz als ein allgemeingültiges bestätige, zu begegnen.

Bezeichnen wir mit den Buchstaben *A*, *B* und *C* drei verschiedene Metalle, ohne dadurch, wie früher geschehen ist, die relative Stellung derselben in der Spannungsreihe anzudeuten, ferner die Ableitungsgröfse von *A* mit *a*, die von *B* mit *b*, und die von *C* mit *c*, so wie endlich den Spannungsunterschied zwischen *A* und *B* mit *d*, und den zwischen *B* und *C* mit δ , so erhalten wir im Sinne der früheren Combinationen das Schema:

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{1.} & \text{2.} \\
 A = \pm \frac{b+c}{a+b+c} d & \pm \frac{c}{a+b+c} \delta \\
 B = \mp \frac{a}{a+b+c} d & \pm \frac{c}{a+b+c} \delta \\
 C = \mp \frac{a}{a+b+c} d & \mp \frac{a+b}{a+b+c} \delta.
 \end{array}$$

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs die Zeichen \pm und \mp ihren abwechselnden Werth nur innerhalb einer jeden Spalte (1 und 2) geltend machen, indem die Gröfsen der zweiten Spalte, bezogen auf die der ersten, ebenfalls durch die Formeln:

$$\pm \frac{c}{a+b+c} \delta, \mp \frac{c}{a+b+c} \delta, \text{ und } \pm \frac{a+b}{a+b+c} \delta$$

1) Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus, S. 70.

ausgedrückt werden können, da über die Stellung der Metalle *A*, *B* und *C* in der Spannungsreihe Nichts vorausgesetzt ist. Für die Folgerungen, die aus dem obigen Schema gezogen werden sollen, ist dies gleichgültig.

Diese Folgerungen sind aber:

1) Die Quantitäten der, in jeder Spalte enthaltenen, entgegengesetzten Elektricitäten sind einander gleich; denn wenn man die entgegengesetzten Spannungen mit den zugehörigen Ableitungsgrößen multiplicirt, so erhält man

$$\text{für die erste Spalte } \frac{b+c}{a+b+c} da = \frac{a}{a+b+c} d(b+c);$$

$$\text{und für die zweite } \frac{a+b}{a+b+c} \delta c = \frac{c}{a+b+c} \delta(a+b).$$

2) Die Unterschiede der Spannungen von *A* und *B*, so wie von *B* und *C* entsprechen den vorausgesetzten Spannungsunterschieden; denn, da die in der zweiten Spalte enthaltenen Spannungen von *A* und *B*, sowohl dem Zeichen, als auch der GröÙe nach, einander gleich sind, also ihre Differenz $=0$ ist, so kommt nur die Differenz der in der ersten Spalte enthaltenen Spannungen von *A* und *B* in Betracht, welche

$$= \pm \frac{a+b+c}{a+b+c} d = \pm d$$

ist. Auf gleiche Weise ergibt sich aus den Spannungen von *B* und *C* der Spannungsunterschied $\pm \delta$.

3) Der Spannungsunterschied zwischen *A* und *C* ist gleich der Summe oder Differenz der Spannungsunterschiede zwischen *A* und *B*, und zwischen *B* und *C*; denn die Differenz zwischen *A* und *C* ist in der ersten Spalte dieselbe, wie zwischen *A* und *B*, also $=d$, in der zweiten dieselbe, wie zwischen *B* und *C*, also $=\delta$; mithin der gesammte Spannungsunterschied $=d \pm \delta$, in welcher Formel das Zeichen von δ positiv wird, wenn die elektrische Differenz zwischen *A* und *C* größer, negativ hingegen, wenn selbige kleiner ist, als die elektrische Differenz.

ferenz zwischen *A* und *B*, in Uebereinstimmung mit dem Gesetz der galvanischen Spannungsreihe.

VI. *Chemische Untersuchung der bei der Behandlung des Harzes für Gasbeleuchtung sich bildenden Producte; von J. Pelletier und Philipp Walter.*

(Gelesen in der Pariser Academie den 12. Juni 1837) ¹⁾.

Erste Abhandlung.

§. 1.

Die chemischen Operationen, die nach einem grossen Maassstab betrieben werden und eine ausgedehnte Anwendung besitzen, haben den Vorthail, dass sie gewisse Phänomene zu beobachten, gewisse Gesetze zu ermitteln, Producte zu erhalten gestatten, die sonst den Untersuchungen im Laboratorium entgangen wären. Auf diese Weise zählt oft die industrielle Chemie, nachdem sie in ihrem Gange durch die philosophische Chemie erklärt worden ist, ihre Schuld den Chemikern, die ihr zu Hülfe kamen, indem sie ihren Untersuchungen neue Körper darbietet, deren Kenntniss immer zum Vorthail der Wissenschaft ausfällt und deren Sphäre ausdehnt.

Schon die Gasbeleuchtung vermittelt des Kohlenwasserstoffgases, das bei der Destillation der Steinkohle sich bildet, hat die organische Chemie mit mehreren neuen Substanzen, deren Kenntniss ein grosses Interesse darbot, bereichert. Ohne diese Gasbeleuchtung wären vielleicht bis heute noch die flüchtigen Kohlenwasserstoffe von Faraday, das Naphtalin von Kidd, das Paranahtalin von Dumas und Laurent zu entdecken.

1) Eingesandt von den Verfassern für Poggendorff's Annalen.

Diese Beispiele führen uns natürlicherweise zur Beschreibung der Untersuchungen, die in dieser Abhandlung enthalten sind.

Ohne die Benutzung der Steinkohle zur Gasbeleuchtung zu verwerfen, suchte man, ob die Destillation einiger anderer Körper organischen Ursprungs und reich an Wasserstoff Gase liefert, welche mit Vorthail statt des Gases der Steinkohle angewendet werden könnten, und diese Versuche wurden mit einem glücklichen Erfolg gekrönt. — Die feuerbeständigen Oele, die schon in ihrem natürlichen Zustande in den verschiedenen Systemen der Lampen angewandt wurden, gaben ein Kohlenwasserstoff mit einem glänzenden Licht; jedoch nach einiger Zeit war man gezwungen diese Quelle des Gaslichtes aufzugeben, weil der hohe Preis der Oele denjenigen, die es zur Gasbeleuchtung anwandten, nicht erlaubte mit denen, die Steinkohle gebrauchten und die Coaks verkauften, zu concurriren. Ein anderes war es, als man versuchte sich des gemeinen Harzes zur Bereitung des Kohlenwasserstoffgases zu bedienen, des Harzes, das unsere Fichten- und Tannenwälder in Ueberflus liefern, und das der Seehandel aus dem nördlichen Europa und Amerika zu niederem Preis zuführt, — darum schon war, wenn auch nicht im Innern von Paris (da anderen Gesellschaften früher ertheilte Bewilligungen sich diesem widersetzen), wenigstens in mehreren andern Städten Frankreichs diese Gasbeleuchtung mit großem Vorthail angewandt. An den Thoren der Hauptstadt selbst besitzen wir zwei Harz-Gasbeleuchtungsanstalten, eine in Belleville, an deren Spitze Herr Danré, die andere Chaussée du Maine, deren Direction Herrn Philipp Mathieu anvertraut ist. Wir bemerken zugleich, mehr in wissenschaftlicher als historischer Hinsicht, daß die Methoden, welche in diesen beiden Anstalten angewandt werden, ganz von einander verschieden sind. Der Hauptpunkt zur Erhaltung des Gaslichtes ist der nämliche, aber

die angewandten Mittel zu dessen Producirung sind verschieden; daraus folgt, dafs die Substanzen, welche sich im Laufe der Operation erzeugen, und welche die Bildung des Kohlenwasserstoffs begleiten, nicht die nämlichen sind.

Ehe wir zur Untersuchung dieser Producte schreiten, scheint es uns nöthig mit wenigen Worten den Unterschied dieser beiden Methoden anzugeben. Hr. Danré destillirt in seiner Anstalt zu Belleville das Harz zuerst in einer grofsen Destillirblase, und verwandelt es vermittelst dieser ersten Operation in brenzliche, fast ganz ölartige Producte. Diese Oele werden zum zweiten Mal der Wirkung der Hitze ausgesetzt, aber einer weit heftigeren als die erstere war, indem man sie in gufseiserne Cylinder, welche mit Coaks angefüllt und bis zur Rothglühhitze erhitzt sind, fliefsen läfst; sie verändern sich dadurch in Kohlenwasserstoffgas und einige andere Producte, mit deren Beschreibung wir uns später beschäftigen werden. Hr. Mathieu verfährt in seiner Anstalt de la barrière du Maine auf eine andere Weise. Das durch Schmelzung flüssig erhaltene Harz fällt geradezu in einen gufseisernen Cylinder, welcher mit Coaks angefüllt und bis zur Kirschrothhitze erwärmt ist, erleidet da eine vollkommene Zersetzung, verwandelt sich in Kohlenwasserstoffgas, in ölartige Dämpfe und in Kohle, welche im Cylinder zurückbleibt. Das Gas geht in's Gasometer, indem es zuvörderst in einem Behälter gewaschen, in welchem es eine ölartige Materie, welche eine sehr verwickelte Zusammensetzung besitzt, zurückläfst. Diese Materie ist für den Fabrikanten von grofser Wichtigkeit; er unterwirft sie der Destillation, und erhält verschiedene Producte; die, obschon sie in der Industrie eine Anwendung gefunden, in ihrer Natur und Zusammensetzung doch noch ganz unbekannt sind.

Diese erste Abhandlung hat vorzüglich die chemische Untersuchung und Analyse dieser Producte zum Zweck,

in einer zweiten Abhandlung werden wir die Producte, welche sich bei der Verfahrungsart des Hrn. Danré bilden, beschreiben.

Das rohe Oel, welches, nach dem Verfahren des Hrn. Mathieu den Kohlenwasserstoff begleitet, beträgt ungefähr 30 Th. für 100 Th. angewandten Harzes. Das Harz, welches vorzugsweise von ihm angewandt wird, ist unter dem Namen trockner Schifftheer (*brai sec*) bekannt, und ist der, den die Seefichte (*Pinus maritima*) liefert ¹). Dieses Oel besitzt eine dunkelbraune Farbe mit einem bläulichen Widerschein. Hr. Mathieu unterwirft es der Destillation in einer großen Destillirblase, und fängt die Producte theilweise auf. — Der Gang der Operation und die theilweise Erhaltung der Producte richten sich nach der Temperatur, welche im Innern der Destillirblase beobachtet wird. Das erste Product, von dem Fabrikanten flüchtige Essenz (*vive essence*) genannt, fängt ungefähr bei 130° an überzugehen, und destillirt ununterbrochen, bis die im Apparate enthaltene Flüssigkeit 160° erreicht hat; — in diesem Augenblicke tritt ein Stillstand in der Destillation ein, die Temperatur der in der Blase enthaltenen Flüssigkeit steigt schnell, und wenn sie 280° erreicht hat, so destillirt sie wieder rasch fort. Das Product, das man nun erhält, ist wieder ein Oel, welches der Fabrikant, wegen seiner, in Vergleich mit der flüchtigen Essenz, geringeren Flüchtigkeit, fixes Oel (*huile fixe*) nennt. In der Zwischenzeit der Erzeugung der beiden Oele sublimirt eine gewisse Menge Naphtalin's; die letzten Theile der flüchtigen Essenz und die ersten des fixen Oels setzen, wenn sie einer niederen Temperatur ausgesetzt werden, eine gewisse Menge dieser Substanz ab. Während der Destillation des fixen

1) Hr. Mathieu versicherte uns, daß er keinen Unterschied im Gange der Operation in den erhaltenen Producten bemerkt, wenn er sich des Harzes, das uns vom nördlichen Amerika zugeführt wird, bedient.

Oels fährt die Temperatur fort bis 350° C. zu steigen. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so fängt ein neuer, mit einer bräunlichschwarzen oder blauen Farbe versehener, vom Fabrikanten fette Substanz (*matiere grasse*) benannter Körper an überzugehen. Nachdem dieser übergegangen, bleibt nur noch eine glänzende Kohle in der Retorte zurück.

Nur eins dieser Producte, das Naphtalin, ist vollständig beschrieben und bekannt, und wir haben wenig Neues darüber zu berichten. Anders verhält es sich hinsichtlich der drei übrigen Producte, der flüchtigen Essenz, des fixen Oels und der fetten Substanz. Die Untersuchung dieser Substanzen, die uns nicht ohne Interesse zu seyn schien, und mit der wir uns fast ein Jahr beschäftigt haben, war für uns der Gegenstand einer langen und oft sehr mühseligen Arbeit, so dafs man uns wenigstens das Verdienst der Beharrlichkeit nicht wird absprechen können.

§. 2.

Die flüchtige Essenz.

Das rohe Product, so wie es uns von der Fabrik geliefert wurde, besafs eine rothe, bernsteinähnliche Farbe, einen starken Geruch und röthete Lackmuspapier. — Ueber freiem Feuer, aber mit einiger Vorsicht, destillirt, gab es ein flüchtiges, bernsteinähnlich gefärbtes Oel, und hinterliefs als Rückstand in der Retorte eine Art kohligen Theers. — Das flüchtige Oel wurde mit einer ziemlich concentrirten Auflösung kaustischen Kalis geschüttelt. Diese Behandlung hatte zum Zweck, nicht nur das flüchtige Oel von der sie begleitenden brenzlichen Säure zu befreien, sondern auch sich zu versichern, ob es ein zur Verseifung taugliches Oel enthält. Die alkalische Flüssigkeit wurde daher, nachdem sie lange mit der flüchtigen Essenz in Berührung gewesen, untersucht. Mit einer Säure gesättigt, liefs sie einige weifse Flok-

ken zu Boden fallen. Die flüchtige Essenz enthält daher nicht merkliche Mengen eines zu verseifenden Oels. — Dann schritten wir zu einer neuen Destillation der flüchtigen Essenz; da uns aber vorläufige Versuche gezeigt, daß sie ganz flüchtige, von einander durch einen verschiedenen Fluchtigkeitspunkt sich unterscheidende, Oele enthält, so führten wir diese Operation in einem Oelbade aus, was uns gestattete die Temperatur zu steigern und zu mäfsigen. Bei 130° C. fing die flüchtige Essenz an zu kochen, man unterhielt einige Zeit diese Temperatur, dann steigerte man sie bis 160° C., ohne diesen Punkt zu überschreiten (vorläufige Versuche lehrten uns diesen Weg einzuschlagen); nach einiger Zeit ging die Destillation schwach und das Kochen hörte auf. Nachdem wir das erhaltene Destillat bei Seite gethan, steigerten wir die Temperatur des Oelbades bis zu 175° . Die Destillation fing wieder bei diesem Punkt an, und wir setzten sie, indem wir langsam die Temperatur des Oelbades bis zu 220° C. brachten, fort. Nun fing das Naphtalin an überzugehen, und sublimirte sich in dem Halse der Retorte und der Oeffnung des Recipienten. Nach Beendigung der Operation blieb in der Retorte ein wenig kohligler Theer.

Die Menge des bei dieser Operation erhaltenen Naphtalins ist ziemlich grofs. Es ist vorzüglich leicht zu reinigen; es genügt dasselbe ein oder zwei Mal zu sublimiren oder in Alkohol aufzulösen, die Auflösung über animalischer Kohle zu filtriren und sie zum Krystallisiren hinzustellen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man, um diese Substanz zu erhalten, dieses Verfahren ferner einschlagen, und man nicht mehr seine Zuflucht zum Steinkohlentheer nehmen wird, welcher ein sehr schwer zu reinigendes Naphtalin giebt. — Was die flüchtige Essenz betrifft, so sieht man aus dem Vorhergehenden, daß sie aus wenigstens vier Substanzen besteht, zwei flüchtigen Oelen, dem Naphtalin und einer kleinen Menge einer

färbenden Substanz, welche verändert am Boden der Retorte als theerartige Materie zurückbleibt. Was die zwei erwähnten Oele betrifft, so ist das eine flüchtiger und destillirt fast gänzlich zwischen 130° bis 160° C. des Oelbades, das andere erfordert eine zum Kochen höhere Temperatur. Wir bezeichnen einstweilen das erste Oel mit *A*, das zweite mit *B*.

Wir wollen uns nun gleich mit dem Oel *A* beschäftigen, welches noch lange nicht als rein betrachtet werden kann, weil es eine gewisse Menge des Oels *B*, des Naphtalins und einer sehr zersetzbaren Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, sich mit der Zeit zu färben, enthält.

Wir werden hier nicht alle Versuche anführen, die wir anstellten, um sie vollkommen rein zu erhalten, und wir gehen geradezu zur Beschreibung des sehr langen Verfahrens über, welches jedoch nur allein uns glückte.

Wir haben das Oel *A* mit dem vierten Theil seines Volums von Schwefelsäure gemischt. Die Mischung durch starke Schüttelung bewirkt, fand ohne eine sehr fühlbare Erhöhung der Temperatur statt, und die flüssige Masse färbte sich dunkelroth. Nach einiger Zeit Ruhe theilte sie sich in zwei Schichten; die untere, durch verdickte Schwefelsäure mit einer sehr tiefbraunen Substanz verbunden, die stark nach schweflichter Säure roch; die obere aus einem flüchtigen Oele, welches auch roth gefärbt und einen ziemlich angenehmen Geruch besitzt, bestehend. — Dieses Oel mit Vorsicht abgegossen und destillirt, verlor durch die Einwirkung der Hitze seine rothe Farbe und färbte sich blau, es entwickelte sich dabei etwas schweflichte Säure und das Oel destillirte vollkommen, indem es nur eine kleine Menge einer bituminösen Materie als Rückstand zurückliefs. Das destillirte Oel war klar und fast farblos, aber von Neuem mit Schwefelsäure behandelt, färbte es sich stark; nach einer dritten Behandlung färbte es sich pomeranzengelb.

Die Behandlungen mit Schwefelsäure wurden, indem man nach jeder derselben das überschwimmende Oel destillirte, 15 bis 20 Mal fortgesetzt, darauf wusch man von Zeit zu Zeit das destillirte Oel, ehe man es einer neuen Wirkung der Schwefelsäure aussetzte, mit einer concentrirten Auflösung kaustischen Kalis aus, um es von der ihm anhängenden kleinen Menge schweflichten Säure zu befreien. Durch diese Reihe von Behandlungen gelang es uns eine sehr leichte Flüssigkeit zu erhalten, die, mit Schwefelsäure geschüttelt, nicht nur nicht mehr sich färbte, sondern auch der Schwefelsäure keine Färbung mehr mittheilte. Diese Flüssigkeit wurde noch drei Mal über Kalium destillirt; dieses sonderte zuerst einige Flocken einer weissen Substanz ab, aber nach der dritten Destillation blieb es unangegriffen und behielt in der Flüssigkeit seinen metallischen Glanz. Da das Oel *A* durch diese Reihe von Operationen, nach dem beständigen specifischen Gewicht und einem unveränderten Kochpunkt zu urtheilen, zu einem vollkommenen Grad von Reinheit gelangt, so gingen wir zum Studium seiner Eigenschaften und Bestimmung seiner Zusammensetzung über. Der Ausdruck Oel, auch selbst von einem Beinamen begleitet, um die Substanz, welche wir jetzt, und selbst die zwei andern, welche wir weiter unten beschreiben werden, zu benennen, kann nicht beibehalten werden, weil er zu unbestimmt ist und eine falsche Idee giebt. Wir haben uns entschlossen neue Namen anzunehmen; die Mannigfaltigkeit der Namen ist eine Nothwendigkeit wegen der Mannigfaltigkeit der Körper. Wir werden die Substanz, mit der wir uns jetzt beschäftigen, mit dem Namen *Retinaphtha* bezeichnen, ein Name, welcher zugleich an die Herkunft und die physikalischen Eigenschaften erinnert.

Die Retinaphtha.

Die Retinaphtha, nach der oben erwähnten Weise erhalten, ist eine Flüssigkeit von einer vollkommenen Klarheit, ihr Geruch ist angenehm, wenig bestimmt, erinnert aber an den Geruch einiger Labiaten, ihr Geschmack ist leicht stechend, sie bricht stark das Licht, ohne jedoch eine Veränderung davon zu erleiden, der Luft ausgesetzt, verflüchtigt sie sich gänzlich, ihr spec. Gewicht ist 0,86, sie kocht und bleibt im Kochen bei 108° C. und einem atmosphärischen Druck von 0,76 Meter. Bei -20° C. bleibt sie noch flüssig und gefriert nicht. — Kalium übt weder in der Wärme noch in der Kälte eine Wirkung auf die Retinaphtha aus, so auch kautistisches Kali. Schwefelsäure kalt ist ohne Wirkung; kochend und concentrirt greift sie es kaum an. — Wir unterbrechen für den Augenblick die Beschreibung ihrer anderen Eigenschaften und gehen gleich zur Angabe ihrer Zusammensetzung über.

Nachdem wir uns überzeugt, daß unsere Substanz keinen Stickstoff enthalte, so unterwarfen wir sie der Analyse, die wir mehrere Male wiederholten; wir haben uns vorzüglich bemüht, allen Irthum in der Bestimmung der durch die Verbrennung erhaltenen Kohlensäure zu vermeiden.

Wir geben hier die Resultate einiger Analysen:

- I. 0,338 angewandte Materie 1,12 Kohlens. 0,276 Wass.
 II. 0,37 - - 1,227 - 0,286 -
 III. 0,457 - - 1,518 - 0,372 -
 oder in hundert Theilen:

I.		II.		III.	
C	91,62	C	91,69	C	91,86
H	9,05	H	8,57	H	9,02
<hr/>		<hr/>		<hr/>	
100,67		100,26		100,88.	

Die einfachste atomistische Formel unter allen denen, die man aus diesen Resultaten folgern könnte, ist:

7 Atome Kohlenstoff	=91,46
8 - Wasserstoff	= 8,53
	<hr/> 99,99.

Man könnte gleichfalls folgende Formel annehmen:



Wir haben bis jetzt keinen Grund zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wir können uns jedoch nicht enthalten zu bemerken, daß die letzte die eines Kohlenwasserstoffs ist, welches das Radical der Benzoëverbindungen vorstellt. — Denn wenn man $C^{14}H^{16}$ vermittelt eines den Sauerstoff leicht abgebenden Körpers 4 Atome Wasserstoff entzieht, so werden sich nach der Theorie der Substitutionen von Dumas 2 Atome Sauerstoff damit verbinden, und man wird $C^{14}H^{12}O^2$ erhalten, was die Formel des Bittermandelöls ist. Wenn man ihm 6 Atome Wasserstoff entzieht, die von 3 Atomen Sauerstoff ersetzt werden, so wird $C^{14}H^{10}O^3$ erhalten, was die Formel der Benzoësäure ist.

Dem sey wie ihm wolle, nachdem wir die Zusammensetzung der Retinaphta bestimmt, so suchten wir das specifische Gewicht seines Dampfes zu nehmen. Wir führen die Angaben des Versuches an:

Atmosphärischer Druck 0,755

Temperatur der Luft 5°,5 C.

Temperatur des Oelbades 180° C.

Gewicht des Dampfes 0,328 Grm.

Volum des Kolbens 310 C.C.

Volum der übriggebliebenen Luft 20 CC. bei 4° C.

Nach diesen Angaben die Dichtigkeit des Dampfes berechnend, so findet man sie = 3,23. Dieses specifische Gewicht des Dampfes entspricht dem spec. Gewicht des Dampfes, berechnet nach der Formel C^7H^8 = 3,226.

Von den einfachen Körpern wird der Schwefel, von der Wärme unterstützt, leicht in der Retinaphta aufgelöst; die Auflösung, wenn auch sehr gesättigt, ist wenig

gefärbt, beim Erkalten krystallisirt der Schwefel in Gestalt von Farrenkrautblättern. Die Krystalle sind von einer bleichgelben Farbe. Jod löst sich selbst in der Kälte in Retinaphta auf, indem es dasselbe schön karmoisinroth färbt. Chlor löst sich darin in der Kälte auf und färbt es gelb, wenn man es jedoch erhitzt, so entwickelt sich Chlor und die Retinaphta bleibt unverändert. Aber ein anderes ist, wenn man einen Strom von trockenem oder feuchtem Chlor in die Retinaphta leitet, die man zugleich bis zum Kochpunkt erhitzt, und die daher in einer vollkommenen Destillation begriffen ist; die Retinaphta ändert sich dadurch in eine ölige, sehr schwere, dichte Flüssigkeit um, welche in Wasser untersinkt. Da jedoch ein Theil der Retinaphta der Wirkung des Chlors entgeht, so muß man den destillirten und unveränderten Theil mehre Male in die Retorte zurückgießen und ihn der Wirkung des Chlors von Neuem aussetzen. Das erhaltene Product wird mit destillirtem kalten Wasser ausgewaschen, um es wenigstens zum größten Theil von Chlorwasserstoffsäure und Chlor, die ihm anhängen, zu befreien; man kann hierauf das erhaltene Product im luftfreien Raum trocknen. So dargestellt, ist es von gelbbrauner Farbe, der Geschmack ist sehr stechend, der Geruch ist außerordentlich stark, vorzüglich wenn er vermittelst der Wärme entwickelt wird, er erinnert sehr an den Geruch des Meerrettigs; der Dampf reizt stark die Augen zum Thränen. Dieser Körper entzündet sich sehr schwer, indessen wenn er erhitzt wird oder wenn man einen Docht damit tränkt und ihn einer angezündeten Kerze nähert, so brennt er mit einer rothen, an den Rändern grünlich gefärbten Flamme, indem er viel Rauch verbreitet. Dieser Rauch ist mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, da aber ein Theil des Körpers der Verbrennung entgeht und sich in Dampf verwandelt, so reizt auch dieser Rauch stark die Augen. Ehe wir weiter fortfahren, so möge es uns erlaubt seyn zu be-

merken, daß eine große Aehnlichkeit zwischen diesem Körper und dem Chlor-Benzoyl besteht. So haben diese beiden Verbindungen das nämliche Ansehen, das nämliche spec. Gewicht (annäherungsweise genommen), den nämlichen Geruch nach Meerrettig. Aber das Chlor-Benzoyl mit kochendem Wasser behandelt, zersetzt sich in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure, da hingegen unsere Chlorverbindung keine Veränderung davon erleidet, — ferner mit kaustischem Kali behandelt, ändert sie sich in Chlorkalium und ein braunes Oel um, welches einen von der Retinaphta verschiedenen und ganz eigenthümlichen Geruch besitzt. Das Chlor-Benzoyl damit behandelt, zerfällt in benzoësaures Kali. Uebrigens konnte man diese Verschiedenheit vorhersehen. Die Retinaphta enthält keinen Sauerstoff, mit trockenem Chlor daher behandelt, konnte sich auf keine Weise Benzoësäure bilden, was uns auch die Formel genugsam zeigt. Wir haben versucht diese Chlorverbindung zu analysiren, wir sind aber auf Schwierigkeiten gestoßen; denn selbst ein lange fortgesetztes Auswaschen ist nicht hinreichend, um das anhängende freie Chlor und selbst die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Versucht man hingegen diesen Körper über kaustischem Kalk oder Magnesia zu destilliren, so erleidet er eine gänzliche Zersetzung. — Es scheint uns jedoch wahrscheinlich, daß die Retinaphta durch die Wirkung des Chlors 4 Atome Wasserstoff verliert und 4 Atome Chlor gewinnt, wir glauben daher die Zusammensetzung dieser Verbindung durch folgende Formel ausdrücken zu können: $C^{14}H^{12}Cl^4$.

Wenn man die Retinaphta mit Brom zusammen destillirt, so erhält man ein Product, welches die größte Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden zeigt, man kann es nur durch die Analyse oder die Reactionen, mit welchen das Brom sich zu erkennen giebt, davon unterscheiden. — Die Salpetersäure wirkt in der Hitze auf die Retinaphta auf eine ganz besondere und charakteri-

stische Weise, kalt ist sie fast ohne Wirkung. Destillirt man die Retinaphta mit Salpetersäure, so geht die Wirkung sehr langsam von statten, man ist selbst gezwungen von Zeit zu Zeit die Retinaphta von der Vorlage in die Retorte zurückzugiefsen und mit einer neuen Menge Salpetersäure zu behandeln. Bei dieser Einwirkung findet eine Entwicklung von salpetricher Säure, die von der Zersetzung der Salpetersäure herkommt, und Bildung von viel Cyanwasserstoffsäure statt; am Boden der Retorte sammelt sich eine weisse Substanz, die in einem Ueberschuß von Salpetersäure in Gestalt von körnigen Wärzchen krystallisirt. Wir leiteten, um die Bildung der Cyanwasserstoffsäure zu beweisen, die Dämpfe, die sich bei dieser Reaction erzeugten, in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Wir erhielten einen weissen Niederschlag, welchen wir ferner mittelst eines Eisensalzes in Berlinerblau umänderten. Diese Thatsache schien uns von Interesse; denn sie liefert ein neues Beispiel einer Substitution des Stickstoffs an die Stelle des Wasserstoffs in einem Kohlenwasserstoff ¹⁾. Was die weisse, in Wärzchen krystallisirte und durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Retinaphta erhaltene Materie betrifft, so hat sie einige Aehnlichkeit im Geruch mit dem der Tonkabohnen, welches ein vermischter Geruch von Cyanwasserstoffsäure und von Benzoëblumen ist. Indem wir voraussetzten, daß dieses Product zusammengesetzt sey, so behandelten wir es mehrere Male mit starkem Alkohol, verdampften alsdann die Auflösung, um dadurch die Salpetersäure zu zerstören und die Cyanwasserstoffsäure zu verflüchtigen, es blieb endlich ein weisses körniges Pulver zurück, welches keinen

1) Einer von uns, indem er vor einigen Jahren die Zusammensetzung der Cholesterinsäure und Ambrainsäure bekannt machte, war der erste, welcher auf diesen Uebergang des Stickstoffs in eine stickstofffreie Materie, um eine Säure zu bilden, die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt hat.

merklichen säuerlichen Geschmack mehr besafs, welches aber noch Lackmuspapier röthete, sich in den Alkalien auflöste, und aus dieser Auflösung als weisse Masse vermittelst Mineralsäuren präcipitirt wurde. Mit Kalkwasser behandelt, löste es sich zum grössten Theil darin auf, die hellgelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich zum Theil vermittelst animalischer Kohle, concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, brachte sie die weisse Substanz wieder hervor, die getrocknet in ein Glasrohr gebracht, vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt, zum Theil am oberen Ende des Rohrs sich in Krystallen sublimirt. Am Boden des Rohrs bleibt jedoch eine kohlige Masse zurück. — Diese Eigenschaften bieten einige Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure dar, jedoch hatten wir eine zu kleine Menge Krystalle erhalten, um sie zu analysiren oder um eine Reihe Verbindungen daraus darstellen zu können ¹⁾).

Nach der Beschreibung der Retinaphta kehren wir zu der flüchtigen Essenz des Hrn. Mathieu zurück, und erinnern, dafs sie eine zweite ölartige Substanz enthält, deren Flüchtigkeitsgrad viel niedriger ist als der der Retinaphta, und die wir mit *B* bezeichnet haben. Nach dem Verfahren, welches wir gleich angeben werden, gereinigt, bildet sie einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, den wir mit dem Namen *Retinyl* bezeichnen.

Das Retinyl.

Um das Retinyl rein darzustellen, mufs man es mehrere Male der Destillation unterwerfen, indem man jedesmal die ersten und flüchtigsten Theile, welche Retinaphta enthalten können und welche zuerst übergehen, entfernt. Das so erhaltene Product wird öfters und hinter einander mit concentrirter Schwefelsäure und einer concen-

1) Wir haben von Neuem das Studium dieses Körpers vorgenommen, und sind Willens es fortzusetzen.

trirten Auflösung von kaustischem Kali behandelt, und nach jeder Behandlung mit Schwefelsäure destillirt. Zu bemerken ist jedoch, daß die Behandlungen mit Schwefelsäure, welche zum Zweck haben das Naphtalin zu entfernen, nicht zu weit getrieben werden müssen; denn das Retinyl selbst wird von der Schwefelsäure angegriffen und man würde am Ende es gänzlich zerstören. Im Augenblick der Mischung färbt sich die Schwefelsäure prachtvoll roth, aber bald wird die Farbe braun, später schwarz, und es entwickelt sich ein Geruch nach schweflichter Säure. Das Retinyl, welches oben auf der Schwefelsäure schwimmt, färbt sich auch, vorzüglich bei den ersten Behandlungen, und selbst wenn es sich nicht mehr färbt und die Schwefelsäure noch sehr gefärbt wird, muß man mit der Behandlung mit Schwefelsäure aufhören. Auch hier wendeten wir das Kalium als letztes Reinigungsmittel an, aber wir haben die Behandlungen damit auf zwei oder drei beschränkt; denn das Retinyl wird vom Kalium angegriffen, in Folge einer langsamen Wirkung, die aber von derjenigen, welche oxydirte Körper, oder derjenigen, welche Wasser enthalten, auf das Kalium ausüben, verschieden ist. Das Kalium überzieht sich nicht mit einer weissen Haut, und entwickelt keine Gasblasen, sondern es brennt und schwärzt sich auf der Oberfläche, und nach einiger Zeit macht sich eine schwarze Haut los, welche uns eine Verbindung von Kohlenstoff und Kalium zu seyn schien; wir hatten aber eine zu kleine Menge, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können. Die große Menge von Retinyl, die man gezwungen ist aufzuopfern, um es rein darzustellen, ist Ursache, daß wir nur wenig von dieser Substanz zu unserer Verfügung hatten. Wir konnten dessen Eigenschaften, Zusammensetzung, specifisches Gewicht des Dampfes bestimmen, so wie dessen Auflösungskraft gegen einige Körper, und die Reactionen, welche einige starke

Agentien ausüben; aber eine gründliche Untersuchung der Analyse der secundären Producte konnte unmöglich angestellt werden.

Das Retinyl ist vollkommen klar und durchsichtig; dem Lichte ausgesetzt verändert es sich nicht, in der Luft verflüchtigt es sich, es ist weniger beweglich als die Retinaphta, das specifische Gewicht ist jedoch wenig davon verschieden, bei 13° C. und einem atmosphärischen Druck von 0,76 Meter beträgt es 0,87, es geht erst bei 150° C. in's Kochen über und destillirt ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphta und schwer zu beschreiben; sein Geschmack ist viel stechender, mit etwas Bitterkeit verbunden. Die größte Verschiedenheit aber zwischen Retinaphta und Retinyl findet in ihrer Zusammensetzung und der verschiedenen Wirkung des Chlors und der Salpetersäure auf diese beiden Körper statt. Die Analyse des Retinyls wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt und mehrmals wiederholt.

Wir führen hier die Resultate mehrerer Analysen an:

I.	0,325 Grm. angew. Materie gab.	1,062 Grm. Kohlens.	0,295 Grm. Wass.
II.	0,439 - - - -	1,433 - - - -	0,398 - - - -
III.	0,285 - - - -	0,937 - - - -	0,26 - - - -
IV.	0,48 - - - -	1,57 - - - -	0,437 - - - -

Dies entspricht in 100 Theilen:

I.	II.	III.	IV.
C 90,35	C 90,25	C 90,55	C 90,43
H 10,06	H 10,05	H 10,11	H 10,09
<hr/> 100,41	<hr/> 100,30	<hr/> 100,66	<hr/> 100,52

Diese Zusammensetzung entspricht folgender Formel:
 $9C + 12H$. Die berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	90,17
Wasserstoff	9,83
	<hr/> 100,00.

Das

Das specifische Gewicht des Dampfes bestätigt diese Formel. — Wir geben hier das Nähere des Versuches:

Atmosphärischer Druck 0,746

Temperatur der Luft 9° C.

Temperatur des Oelbades 244° C.

Ueberschufs des Gewichts des Kolbens 0,552

Volum des Kolbens 340 C.C.

Nach diesen Angaben das specifische Gewicht des Dampfes des Retinyls berechnet, so findet man dasselbe = 4,244. Das spec. Gewicht nach der Formel der Analyse berechnet, ist = 4,247.

Indem wir die nämlichen Beweggründe, was die Formel des Retinyls betrifft, gelten lassen, die uns bewogen, die Formel der Retinaphta zu verdoppeln, so ändern wir sie in folgende um: $C^{18}H^{24}$.

Unter allen bekannten Substanzen finden wir keine, die diesen Kohlenwasserstoff als Radical besäße. Das Retinyl löst den Schwefel mit Hülfe von Wärme auf, der Schwefel krystallisirt nach dem Erkalten; Jod wird selbst in der Kälte aufgelöst. Wenn man das Retinyl mit Chlor behandelt, indem man einen Strom des letzteren in kochendes Retinyl leitet, auf eine ähnliche Weise, wie wir es mit der Retinaphta angestellt haben, so erhält man eine Chlorverbindung, die sich schon durch ihren Geruch von der Chlorverbindung der Retinaphta unterscheidet. Der Geruch der letzteren ist, wie wir schon bemerkt, stark durchdringend, belebend und mit dem des Meerrettigöls zu vergleichen. Der Geruch der ersteren hingegen ist weit schwächer, eigenthümlicher Art, und am besten mit dem Geruch, den man empfindet, wenn man am frühen Morgen einen Wald besucht, zu vergleichen. Sie brennt mit Schwierigkeit, die Flamme ist roth, viel Rauch verbreitend, an den Seiten grün gefärbt. Der Dampf, der sich entwickelt, greift nicht, wie der Dampf der Chlorverbindung der Retinaphta,

die Augen an. — Diese Verbindung verdient unstreitig eine nähere Untersuchung.

Das Retinyl, mit Salpetersäure behandelt, wird selbst in der Kälte angegriffen und färbt sich augenblicklich gelb. Wenn man es mit dieser Säure kocht, so verschwindet es und löst sich in dieser Säure auf; während dieser Einwirkung entwickelt sich eine große Menge salpetrichter Säure und ein wenig Cyanwasserstoffsäure. Wenn man eine hinreichende Menge Säure anwendet, so ist, nachdem alles Retinyl aufgelöst ist, die Auflösung fast farblos, und nach dem Erkalten scheidet sich eine weiße Substanz in Gestalt von Flocken, die entweder in der Flüssigkeit schwimmen oder auf der Oberfläche sich ansammeln, ab. Diese Substanz, gewaschen, ist weiß, hat das Ansehen eines Fettes, ist wenig in Wasser auflöslich, löst sich aber augenblicklich in den kaustischen alkalischen Auflösungen auf, indem sie diese stark roth färbt. Sättigt man diese alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so fällt die rothe Substanz in Flocken zu Boden. Die Salpetersäure ändert daher das Retinyl in eine fettartige Substanz um, die sich verseifen läßt, das heißt, sich mit den Alkalien in Folge einer neuen Wirkung verbindet, die sie von Seite der letzteren erhält. Wir haben diese interessante Thatsache erst in den letzten Tagen bemerkt, hatten aber zu wenig Retinyl, um neue Quantitäten dieser fetten Substanz zu bereiten, welche nöthig gewesen wären, um fernere Untersuchungen fortzusetzen. Das Retinyl verbindet sich eben so wie die Retinaphtha mit den Oelen, und löst die fetten Körper und den größten Theil der Harze auf.

§. 3.

Das fixe Oel.

Man wird sich erinnern, daß Hr. Mathieu mit dem Namen fixes oder opalinisches Oel dasjenige seiner brenzlichen Oele bezeichnet, welches in der Rectification un-



gefähr bei 280° C. destillirt. Dieses Oel, ehe es gereinigt ist, besitzt eine bräunlichgrünliche Farbe, erscheint an den Rändern blau, ist opalisirend und oft sehr trübe. Hr. Chereau, industrieller Director der Beleuchtungsanstalt de la Chaussée du Maine (einer Anstalt, die von der société Européenne pour l'éclairage, wovon Hr. Mathieu Directeur gérant ist, abhängig ist), hat einige Versuche mit Erfolg angestellt, um es klar und wenig gefärbt zu erhalten. Sein Verfahren besteht darin, es über Gyps zu filtriren und dem Sonnenlichte auszusetzen. Hr. d'Arcet, von der Compagnie zu Rathe gezogen, hat vorgeschlagen, es mit einer kaustischen alkalischen Auflösung von 41° B. zu behandeln. Dieses Verfahren ist vollkommen geglückt, und das so geklärte Oel wird schon in der Gebäudemalerei gebraucht; — aber das fixe Oel der HH. Mathieu und Chereau, selbst durch diese beiden Verfahrensmittel geklärt, ist noch weit entfernt, um von den Chemikern als eine reine Substanz betrachtet werden zu können; — es ist noch ein sehr zusammengesetztes Product. Man findet darin Essigsäure, eine bituminöse Substanz (diese bituminöse Substanz enthält etwas Creosot), die man vermittelst einer Auflösung von kaustischem Kali entfernen kann, Retinaphta, Retinyl, eine besondere krystallinische Substanz, die wir in dem Producte vom Hrn. Mathieu, fette Substanz, benannt, wieder finden werden. Das fixe Oel, von diesen Substanzen, welche ihr anhängen, befreit, bildet einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, welchen wir seines öligen Ansehens wegen mit dem Namen Retinol bezeichnen.

Das Retinol.

Um es rein zu erhalten, destillirt man das abgeklärte fixe Oel des Hrn. Mathieu, indem man die ersten erhaltenen Portionen des Destillats, die Retinaphta, Retinyl und Naphthaline und die letzten der fetten Substanzen enthalten, beseitigt. Aber eine einzige Destillation

ist lange nicht hinreichend, nicht nur um es rein, aber selbst um es nur weiß und ungefärbt zu erhalten. Wir sind öfters genöthigt gewesen, diese Rectification zwölf Mal zu wiederholen, dennoch war das Product nicht chemisch rein, und enthielt Naphtaline. Man muß es daher öfter und zu wiederholten Malen mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirten alkalischen Auflösungen behandeln, und nach jeder Behandlung mit alkalischer Lauge das Product einer neuen Destillation unterwerfen; man fährt mit diesen Behandlungen fort, bis man ein ölartiges, schön durchsichtiges Product, welches bei 238° C. kocht, erhält. Wir können hier nicht umgehen zu bemerken, daß die Behandlungen mit Schwefelsäure, welche zum Zweck haben, das Naphtalin und vielleicht eine andere Substanz, welche dem fixen Oel die Eigenschaft giebt, sich an der Luft zu färben und zu zerstören, wegzuschaffen, nicht zu weit getrieben werden müssen; man würde am Ende alles Retinol zersetzen, denn bei jeder Behandlung löst sich auch ein Theil Retinol in der Schwefelsäure auf, und dieser aufgelöste Theil ist in kurzer Zeit verkohlt. Im Augenblick der Mischung nimmt die Masse, wenn Retinyl vorhanden ist, eine rothe Farbe an, eine grüne Farbe hingegen, wenn nur Retinol zugegen ist. Wir haben beobachtet, daß die Schwefelsäure nur diejenigen Theile des Retinyls und Retinols angreift, die es aufgelöst hat. Uebrigens ist diese Art von Wirkung ziemlich allgemein in der organischen Chemie, und erklärt uns, warum man öfters eine so große Masse eines Reagens, um eine vollständige Zersetzung eines Körpers zu bewerkstelligen, nöthig habe.

Wir haben den Kochpunkt des reinen Retinols bei 238° C. festgesetzt; jedoch in der Praxis ist man gezwungen, diejenige Flüssigkeit als Retinol zu betrachten, deren Kochpunkt zwischen 236° bis 244° liegt; denn es ist schwer, es anders als über freiem Feuer zu destilliren, und dieß ist Ursache, daß bei jeder Destillation

ein kleiner Theil in Producte, wovon der eine flüchtiger, der andere feuerbeständiger als das Retinol selbst ist, sich zersetzt. — Das Retinol in dem Zustande, den wir als rein betrachten, erhalten, ist eine klare, ölartige Flüssigkeit, sanft anzufühlen, ohne einen merklichen Geschmack und Geruch; dem Lichte ausgesetzt färbt sie sich nicht; ihr specifisches Gewicht ist 0,9, und daher kaum etwas leichter als Wasser.

Die Analyse, mit Kupferoxyd angestellt, gab uns folgendes Resultat:

I. 0,3085 Grm. angewandte Materie gab. 1,032 Kohlensäure 0,216 Wasser
 II. 0,362 - - - - 1,21 - 0,266 -

oder in 100 Theilen:

	I.		II.
C	92,49	C	92,42
H	7,76	H	8,11
	<hr/> 100,25		<hr/> 100,53.

Dies ist also ein Doppel-Kohlenwasserstoff, welchen wir durch folgende Formel ausdrücken können:
 $8C + 8H$.

Die berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	92,35
Wasserstoff	7,65
	<hr/> 100,00.

In der That haben wir gefunden, daß das specifische Gewicht des Dampfes gleich ist 7,11, nach folgenden Angaben berechnet:

Atmosphärischer Druck 0,757

Temperatur der Luft 14° C.

Temperatur des Oelbades 278° C.

Ueberschuß des Gewichts des Kolbens 0,652 Grm.

Volum des Kolbens 290 C.C.

Dieses gefundene specifische Gewicht des Dampfes nähert sich sehr dem, den uns die Formel, die wir an-

genommen, giebt, und das gleich 7,29 ist. Indem wir die Formel C^3H^8 mit 4 multipliciren, so erhalten wir $C^{12}H^{32}$.

Wenn man den flüssigen Doppel-Kohlenwasserstoff betrachtet, der von Faraday entdeckt wurde, indem er das Gas der Oele comprimirt, ein Doppel-Kohlenwasserstoff, welcher durch folgende Formeln C^3H^3 oder $C^{12}H^{12}$ ausgedrückt wird, welcher aber in Procenten die nämliche Zusammensetzung, wie die unseres Products, darbietet, so wird man von der Wichtigkeit, welche die Thatsachen und Gesetze des Isomerismus alle Tage gewinnen, erstaunt seyn. Unser Doppel-Kohlenwasserstoff ist eins der schlagendsten Beispiele der Verschiedenheit der Eigenschaften, welche Substanzen darbieten können, die die nämliche Zusammensetzung haben, in denen jedoch die Atome gewifs auf eine verschiedene Weise grupirt sind.

Es schien uns von Interesse, aufzufinden, welchen Platz das Retinol in der Liste der schon bekannten Kohlenwasserstoffe einnehme. Diese Annäherung kann zur Auffindung einer neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche gewifs existiren, und wovon wir schon zwei Glieder besitzen, führen. Es ist hinlänglich, um sich zu überzeugen, die folgende Tafel zu betrachten:

Erste Reihe.	Zweite Reihe.
$C^2 H^4$ Metylen	$C^2 H^2$ unbekannt
$C^4 H^8$ ölbildendes Gas	$C^4 H^4$ unbekannt
$C^8 H^{16}$	$C^8 H^8$ unbekannt
	$C^{12} H^{12}$ Benzin
$C^{16} H^{32}$ unbekannt	$C^{16} H^{16}$ unbekannt
$C^{32} H^{64}$ Ceten	$C^{32} H^{32}$ Retinol.

Die zweite Reihe wird die Kohlenwasserstoffe enthalten, in denen der Kohlenstoff in der nämlichen Quantität wie in der ersten Reihe, der Wasserstoff aber um die Hälfte weniger sich befinden wird. Man sieht, dafs

das Retinol in dieser zweiten Reihe, dem Ceten in der ersten Reihe entspricht.

Das Retinol, dem Lichte ausgesetzt, verflüchtigt sich, jedoch sehr langsam, es fleckt das Papier auf die Weise der fetten Körper und macht es durchsichtig, aber nach einiger Zeit verschwindet der Fleck und das Papier wird wieder undurchsichtig. Das Retinol, von aller Feuchtigkeit befreit, greift das Kalium nicht an, enthält es etwas Retinyl, so schwärzt sich das Kalium; erhitzt, löst es noch viel leichter als die Retinaphta und das Retinyl den Schwefel und das Jod auf, wahrscheinlich weil man die Temperatur viel mehr erhöhen kann. Nach dem Erkalten krystallisirt der Schwefel in durchsichtigen Krystallen heraus. Es absorbirt mehrere Gasarten, und vorzüglich schwefelichtsaures Gas, von dem es ein mehrfaches Volum aufnimmt. Es verbindet sich nicht mit den Alkalien. Leitet man einen Strom von Chlor in fast kochendes Retinol, so findet eine Einwirkung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure statt. Das Retinol färbt sich gelblichbraun, und nach dem Erkalten erhält man eine durchsichtige, aber so dicke Masse, daß man ohne Erwärmung sie nicht mehr zum Fließen bringen kann. In's Wasser gegossen sinkt sie zu Boden, ihre frühere Dichtigkeit annehmend. Dieses Product besitzt einen schwachen Rosengeruch, es brennt noch viel schwieriger als die Verbindungen, die durch die Wirkung des Chlors auf die Retinaphta und das Retinyl entstehen. Die Flamme ist dunkelroth gefärbt, verbreitet viel Rauch, aber die Dämpfe, die sich dabei entwickelten, riechen wenig nach Chlorwasserstoffsäure, und besitzen nicht das Stechende, welches auf eine so lebhafte Weise die Augen reizt, wenn man die Chlorverbindung, die sich durch die Einwirkung des Chlors auf die Retinaphta bildet, verbrennt.

Die Salpetersäure wirkt kalt wenig auf das Retinol, warm greift es dasselbe stark an, aber es findet weder

eine Bildung von Cyanwasserstoffsäure noch einer krystallinischen Substanz statt, man erhält nur eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit, die uns bis jetzt keine der Aufmerksamkeit werthe Eigenschaft dargeboten hat.

Das Retinol verbindet sich mit den fetten Körpern, den Oelen, löst mehrere Harze auf. Das Kautschuck löst sich darin selbst in der Kälte sehr gut auf. Da aber das Retinol damit eine Verbindung eingeht, so verliert das Kautschuck dadurch seine Elasticität. Der Copal schwillt darin auf, wird vollkommen durchsichtig, aber es lösen sich darin nur kleine Mengen auf.

§. 4.

Die fette Substanz.

Eins der letzten Producte der Destillation des rohen Oels von der Beleuchtungsanstalt des Hrn. Mathieu ist dasjenige, welches wir in unserem 1sten §. mit dem Namen fette Substanz bezeichnet haben. Im rohen Zustande besitzt sie eine Butterconsistenz oder ist halbflüssig, ihre Farbe ist blaugrün; man bemerkt, daß sie aus einer krystallinischen Substanz besteht, welche zum Theil von einer öligen Flüssigkeit, die vorzüglich Retinol ist, in Suspension erhalten wird. — Um die krystallinische Substanz zu gewinnen, brachten wir die fette Substanz in eine gläserne Retorte, und erhitzen sie dergestalt, daß sie nur schwach kochte. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe verflüchtigten sich zum größten Theil mit dem Naphtalin, und wenn sie aufgehört hatten überzugehen, so verstärkte man das Feuer, so daß die in der Retorte zurückgebliebene Substanz zum starken Kochen gebracht wird. Sie destillirt alsdann in Gestalt weißer Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte verdichten und in den Recipienten fließen, das Ansehen eines wachsähnlichen Körpers annehmend. Zuletzt hören die weißen Dämpfe auf, und es bilden sich gelbe; — in diesem Augenblick muß man die Operation unterbrechen,

denn das Glas fängt schon an zu erweichen. — Bringt man aber den Rückstand in eine Retorte von Steingut und fährt mit dem Heitzen fort, so gehen noch weisse Dämpfe in Begleitung mit gelben über, die verdichtet eine pomeranzengelb gefärbte Materie, die sich leicht pulvern läßt, bilden; in der Retorte bleibt eine kohlenähnliche Substanz zurück. — Der wachsähnliche Körper besitzt eine gelbe Farbe, die ersten Theile jedoch, die übergehen, sind grünlich, die letzten pomeranzengelb gefärbt; diese letzte Farbe kommt von etwas beigemischter pomeranzengelber Substanz her. Indem man die wachsähnliche Substanz einer mehrmals wiederholten Destillation unterwirft, so erhält man sie immer weniger gefärbt, aber es ist unmöglich, sie durch dieses Verfahren allein rein zu erhalten; man muß, um sie vollständig zu reinigen, sie mehrere Male und sehr stark zwischen Löschpapier mittelst einer Presse ausdrücken, dann in absoluten oder wenigstens über 40° B. starken Alkohol auflösen und die Auflösung mit etwas animalischer Kohle behandeln. Nach dem Filtriren und Erkalten des Alkohols krystallisirt die wachsähnliche Substanz, die, noch zwei oder drei Krystallisationen unterworfen, vollkommen weifs, und in Lamellen von einem perlähnlichen Glanz ist. Aber in diesem Zustande ist sie noch nicht vollkommen rein, sie hält Spuren von Retinol zurück, die nur durch eine Behandlung und Zusammenreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure entfernt werden können. Man trennt die Säure davon, indem man sie im Wasserbade schmilzt und die Säure davon nach dem Erkalten abgießt; man wiederholt diese Behandlung ein oder zwei Mal. Man wäscht sie alsdann sehr sorgfältig aus, und endlich löst man sie in Alkohol auf, aus dem sie beim Erkalten herauskrystallisirt. Man erkennt, dafs sie rein ist, wenn die Schwefelsäure, wenigstens kalt angewandt, keine Wirkung mehr ausübt; so lange die Schwefelsäure eine grünliche oder röthliche Farbe an-

nimmt, so ist dieß ein Beweis, daß sie noch einige Spuren der sie begleitenden flüssigen Kohlenwasserstoffe zurückhält. Da wir gefunden, daß diese Substanz die Zusammensetzung des Naphtalins hat, mit der sie daher isomer ist, so nannten wir sie *Metanaphtalin*.

Das Metanaphtalin.

Das Metanaphtalin, in seinem reinen Zustande, ist weiß, krystallinisch, fett anzufühlen, ohne Geschmack, der Geruch ist schwach und hat einige Aehnlichkeit mit dem des Wachses. Es erleidet keine Veränderung, weder dem Lichte noch der Luft ausgesetzt. Sein Schmelzpunkt findet bei 67° C. und sein Kochpunkt bei 325° C. statt; einmal im Kochen begriffen, destillirt es in Gestalt eines Oels, das nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist gänzlich in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, löst sich aber in großer Menge in absolutem und kochendem Alkohol auf, und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in Lamellen; der Aether löst es noch mit größerer Leichtigkeit auf, aber die Naphta, das Terpenthinöl und vorzüglich unsere flüssigen Kohlenwasserstoffe sind seine besten Auflösungsmittel.

Die Charaktere, bestehend in dem Schmelz- und Kochpunkte, der Auflöslichkeit im Alkohol, dem Aether und den Oelen, sind schon hinreichend, um das Metanaphtalin von einigen anderen brenzlichen Substanzen, mit denen es vielleicht verwechselt werden könnte, zu unterscheiden, namentlich mit dem Naphtalin, dem Paranaphtalin und dem Paraffin. Was den Schmelzpunkt betrifft, so schmilzt das Paraffin bei 43° C., das Naphtalin bei 79° und das Paranaphtalin bei 180° C., das Metanaphtalin bei 67° C. Der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt unserer Substanz und dem des Paraffins besteht in $+24$ C., dem des Naphtalins in -12° C., und dem des Paranaphtalins in -113° C. Was den

Flüchtigkeitspunkt anbetrifft, so unterscheidet es sich nicht weniger von dem Naphtalin und dem Paranahtalin, welche sich vor ihrem Schmelzpunkt schon verflüchtigen. Der Aether löst das Metanahtalin mit Leichtigkeit auf, das Paranahtalin hingegen ist darin unlöslich. Weiter unten werden wir noch schärfere chemische Eigenschaften anführen. Nachdem wir erkannt, daß wir eine neue Substanz entdeckt, so schien es uns interessant, deren Analyse anzustellen, und zu unserer großen Verwunderung fanden wir, daß unsere Substanz, welche wir noch nicht benannt hatten, die elementare Zusammensetzung des Naphtalins besaß, und in Procenten zusammengesetzt ist aus 93,9 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff.

Wir geben hier die Resultate einiger Analysen:

I.	0,215	Grm. angew. Materie	0,73	Grm. Kohlens.	0,131	Grm. Wasser
II.	0,26	-	-	0,88	-	0,164
III.	0,28	-	-	0,949	-	0,163

	I.		II.		III.
C	93,88	C	93,58	C	93,71
H	6,75	H	6,99	H	6,45
	<hr/> 100,63		<hr/> 100,57		<hr/> 100,16

Es wäre von Wichtigkeit gewesen, das specifische Gewicht des Dampfes zu bestimmen, um auf eine rationelle Weise die Formel, welche das Metanahtalin besitzt, auszudrücken. Wir haben den Versuch angestellt; er bietet jedoch so viel Schwierigkeit in seiner Ausführung, wegen der hohen Temperatur, bei welcher man operiren muß, daß wir unseres Resultats nicht ganz sicher sind.

Wir sind überzeugt, daß man das Metanahtalin in den brenzlichen Producten vieler organischer Substanzen, welche der Wirkung der Hitze ausgesetzt werden, auffinden wird, und daß es später entweder eine nützliche Anwendung finden oder neuen Untersuchungen unterwor-

fen werden wird, welche wohl nicht ohne Interesse seyn werden.

Das Metanaphtalin, kalt angewandt, ist ohne Wirkung gegen Schwefel, warm löst es ihn auf, es ist ohne Wirkung auf das Kalium und die anderen Metalle, es verbindet sich nicht mit den Alkalien; concentrirte Schwefelsäure, kalt oder nur wenig erwärmt, wirkt nicht auf das Metanaphtalin, aber in großer Menge und kochend angewandt, verkohlt sie dasselbe. Jedoch werden wir noch später auf die Wirkung der Schwefelsäure zurückkommen. Chlorwasser wirkt nicht auf das Metanaphtalin, wenn man jedoch in gut geschmolzenes Metanaphtalin einen Strom von Chlorgas leitet, so bemerkt man eine Bildung und Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuredampf, und das Metanaphtalin ändert sich in eine Substanz um, welche, dem Harze ähnlich, grünlich gefärbt, viel weniger auflöslich als das Metanaphtalin in absolutem Alkohol ist. Dieses Product, welches eine nähere Untersuchung fordert, ist nicht krystallisirbar. — Die Salpetersäure, kalt angewandt, übt nur eine schwache Wirkung aus, warm greift sie es stark an, und ändert sie in eine harzähnliche Substanz um, die ockergelb gefärbt, und, der Hitze in einem Destillationsgefäß ausgesetzt, sich zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. — Man wird sich erinnern, daß das Paranaphtalin, mit Salpetersäure behandelt, ein Product liefert, welches, ohne sich zu zersetzen, sublimirt.

S c h l u ß.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor:

1) Daß in dem Augenblick, in welchem das Harz in einen Cylinder, welcher bis zur starken Rothglühhitze erwärmt, fällt, wie dies in einer der Methoden für die Fabrikation des Gases zur Beleuchtung stattfindet, sich neben dem Beleuchtungsgas, der Kohlensäure und Essigsäure, eine große Anzahl sehr wasserstoffreicher

Producte bildet, welche wir, durch Anwendung der Mittel, die uns die analytische Chemie darbietet, isolirt haben.

2) Dafs man unter diesen Substanzen drei neue flüssige Kohlenwasserstoffe, welche wir unter den Namen Retinaphta, Retinyl und Retinol beschrieben, zu bemerken habe, und zwei feste Kohlenwasserstoffe, von denen das Naphtalin schon bekannt, das Metanaphtalin hingegen eine neue Substanz ist.

3) Dafs die Retinaphta eine Flüssigkeit darstellt, die sehr leicht, sehr flüchtig ist, und deren Zusammensetzung, durch die Analyse ermittelt, durch die Formel $C^{14}H^{16}$ ausgedrückt werden kann, dafs sie dadurch wenigstens isomer mit dem noch hypothetischen Kohlenwasserstoff ist, welcher eine merkwürdige Rolle in den Benzoöverbindungen zu spielen scheint, wenn sie nicht selbst vielleicht dieser Kohlenwasserstoff ist, und dafs sie eine Reihe von neuen Verbindungen bildet, von denen mehrere in dieser Abhandlung beschrieben sind.

4) Dafs das Retinyl ein neuer Sesqui-Kohlenwasserstoff ist, welchen man durch folgende Formeln C^9H^{12} oder $C^{18}H^{24}$ ausdrücken kann, und der durch die Wirkung des Chlors, des Broms, der Salpetersäure u. s. w. sich in Producte umändert, die wieder eine Reihe neuer Verbindungen darbieten.

5) Dafs das Retinol ein neuer Doppel-Kohlenwasserstoff ist, dessen Formel C^8H^8 oder $C^{32}H^{32}$ ist, und der von dem Doppel-Kohlenwasserstoff C^8H^8 des Hrn. Faraday durch seine Beschaffenheit, so wie durch seine chemischen Eigenschaften verschieden ist.

6) Dafs das Metanaphtalin eine neue, von dem Naphtalin durch seine Eigenschaften verschiedene, jedoch, was die Zusammensetzung betrifft, isomere Substanz ist. Diese Substanz ist merkwürdig, wegen ihres Glanzes, ihrer Schönheit, ihrer chemischen Indifferenz; Eigenschaften, welche sie dem Paraffin nähert, von dem sie jedoch gänz-

lich durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Zusammensetzung verschieden ist.

In dieser Abhandlung haben wir die Natur, die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Producte bekannt gemacht, die sich beim Aussetzen des Harzes in einer schnellen und so zu sagen augenblicklichen Rothglühhitze bilden. — In einer zweiten Abhandlung nehmen wir uns vor, die Producte zu untersuchen, die das Harz, einer niedrigen Hitze ausgesetzt, bildet. Wir werden ferner die Wirkung einer mehr oder weniger starken Hitze auf unsere Producte versuchen, um zu sehen, ob die einen in die andern übergehen. Wir werden dadurch in den Stand gesetzt werden, Thatsachen zu beobachten, welche später zur Aufstellung der Theorie der brenzlichen Producte beitragen können; einer Theorie, welche in den letzten Zeiten so große Fortschritte durch die Untersuchungen zweier unserer geschicktesten Chemiker gemacht hat, die man, wie wir jedoch glauben, etwas zu voreilig als gänzlich beendigt angekündigt hat.

VII. *Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatze.*

Die Herren Thénard, Robiquet und Dumas, von der Academie der Wissenschaften zu Paris zur Beurtheilung der vorhergehenden Abhandlung ernannt, haben darüber einen sehr günstigen Bericht erstattet; der Berichterstatter war Hr. Dumas.

Die HH. Pelletier und Walter, sagt Dumas in diesem Berichte, haben mit einem löblichen Eifer und Scharfsinne die brenzlichen Producte des Harzes untersucht, die in dem Apparate erhalten werden, welchen Hr. Mathieu für die Fabrication des Gases aus Harzen erfunden hat. Das Harz wird in demselben geschmolzen, und dann in eine glühende Röhre geleitet, wo es

sich zersetzt. Es giebt ein Gas, das sich zur Erleuchtung eignet, ein öliges Product, das den Gegenstand der Untersuchung ausmacht, und endlich einen kohligten Rückstand.

Aus dem rohen öligen Product ist es den HH. Pelletier und Walter gelungen fünf verschiedene Arten von Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das eine derselben ist das Naphtalin.

Das *Naphtalin*, aus den brenzlichen Producten des Harzes erhalten, ist so schön krystallisirt und so rein, daß Hr. Dumas nicht unterliefs, damit einige Untersuchungen anzustellen.

Als er vor einigen Jahren die Dichtigkeit des Dampfes vom Naphtalin untersuchen wollte, unterwarf er ein sehr reines Naphtalin der Analyse und erhielt folgendes Resultat:

0,400 Grm. gaben 1,370 Grm. Kohlensäure und 0,222 Wasser, woraus folgende Zusammensetzung sich ergibt:

Kohlenstoff	94,76
Wasserstoff	6,16
	<hr/> 100,92.

Obgleich diese Zahlen sich sehr der Formel $C^{20}H^{16}$ nähern, so gaben sie doch einen bedeutenden Ueberschuß an Kohlenstoff. Hr. Liebig hat vor kurzer Zeit folgende Resultate bei der Analyse des Naphtalins erhalten:

Kohlenstoff	94,3	94,2	94,6
Wasserstoff	6,2	6,1	6,1
	<hr/> 100,5	<hr/> 100,3	<hr/> 100,7.

Die Analyse des Naphtalins ist also nicht in Uebereinstimmung mit der Formel, welche man dieser Substanz giebt. Dieser Umstand schien dem Berichterstat-ter so wichtig, daß er es für nöthig hielt, eine Unter-

suchung über das Naphtalin aus dem Harze anzustellen, um es mit dem aus dem Steinkohlentheer zu vergleichen.

I.	0,387 Grm.	aus Alkohol krystallisirt.	Naphtal. gab.	1,318 Grm. Kohlens.	und 0,220 Grm. Wasser
II.	0,358	- - -	-	1,560 Kohlens.	0,261 Wasser
III.	0,359	- - -	-	1,223	- 0,203 -
IV.	0,442 Grm.	geschmolzenes	-	1,516	- 0,248 -
V.	0,305	- - -	-	1,047	- 0,169 -

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des Naphtalins aus den öligen Producten des Harzes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	94,2	94,2	94,27	94,9	94,9
Wasserstoff	6,3	6,3	6,26	6,2	6,1
	<hr/> 100,5	<hr/> 100,5	<hr/> 100,53	<hr/> 100,1	<hr/> 101,0.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit den vorhergehenden überein, und würden über den Irrthum keinen Zweifel lassen, den die Hrn. Faraday und Laurent bei ihrer Analyse des Naphtalins begangen haben, wenn nicht der Ueberschuß in der Summe des Kohlen- und Wasserstoffgehalts stattfände. Um sich von der Beständigkeit dieses Ueberschusses zu überzeugen, hat der Berichterstatter neue Analysen mit dem Naphtalin aus dem Steinkohlentheere angestellt.

I.	0,443 Grm.	gaben	1,480 Grm. Kohlensäure	und 0,255 Wasser
II.	0,300	- -	1,021	- - 0,172 -
III.	0,458	- -	1,565	- - 0,252 -

woraus sich folgende Zusammensetzung ergibt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	94,55	94,2	94,55
Wasserstoff	6,50	6,3	6,20
	<hr/> 101,05	<hr/> 100,5	<hr/> 100,75.

Bei einigen dieser Analysen hat Hr. Dumas die vorzüglichste Aufmerksamkeit auf die Bestimmung des Kohlenstoffs gerichtet, wodurch einige Fehler bei der Bestimmung des Wasserstoffs, die man sonst gewöhnlich ver-

vermeidet, entstanden sind. Da der Wasserstoffgehalt indessen nie niedriger als 6,2 Proc. gefunden wurde, so schien es zweifelhaft, ob die Formel für das Naphtalin mit der vertauscht werden könne, welche Hr. Liebig vorschlägt, die $20C+15H$ ist, und wonach die Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	94,23
Wasserstoff	5,77
	<hr/> 100,00.

Es ist einzusehen, daß ein kleiner Fehler in dem Atomengewichte des Kohlenstoffs den Mangel an Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten leicht erklärt, folgendes Beispiel kann dies beweisen:

0,387 Grm. Naphtalin gaben 1,318 Grm. Kohlensäure und 0,220 Wasser, was nach dem allgemein angenommenen Atomengewichte des Kohlenstoffs 94,2 Procent Kohlenstoff geben würde. — Wenn man indessen annimmt, daß das Atomengewicht des Kohlenstoffs 76,0 statt 76,52 sey, so würde das Resultat dieser Analyse folgendes seyn:

Kohlenstoff	93,8
Wasserstoff	6,2
	<hr/> 100,0.

Und wenn man die Zusammensetzung im Hundert der Formel $20C+16H$ nach diesem neuen Atomengewichte berechnet, so erhält man:

Kohlenstoff	93,8
Wasserstoff	6,2
	<hr/> 100,0.

Nach dieser Hypothese würde die ältere Formel für die Zusammensetzung des Naphtalins die richtige bleiben, das Atomengewicht des Kohlenstoffs aber, aus dem

spec. Gewichte der Kohlensäure und dem des Sauerstoffgases abgeleitet, unrichtig seyn.

Man wird sich erinnern, daß das Atomengewicht des Kohlenstoffs vor einigen Jahren von Berzelius zu 75,33 angenommen wurde. Nach den Resultaten, die er bei der Analyse der organischen Körper erhalten hatte, veränderte er es in 76,52, und nach einer späteren Berichtigung in 76,44, welche Zahl beinahe von allen Chemikern angenommen wurde.

Es ist nicht möglich, wie es sich aus den Analysen des Naphtalins ergibt, daß dieses Atomengewicht richtig sey, wenn man nicht einen Irrthum in dem des Wasserstoffs annehmen wollte, das um so unwahrscheinlicher wäre, da er $\frac{1}{6}$ des Gewichts betragen würde. — Es ist daher nothwendig, das Atomengewicht des Kohlenstoffs zu 76,0 oder selbst bis zu 75,9 zu reduciren. Letztere Zahl scheint die wahrscheinlichere zu seyn.

Retistieren. Eins der durch die HH. Pelletier und Walter entdeckten Producte, hat nach ihnen die Zusammensetzung des Naphtalins. Da sie indessen die Analyse des Naphtalins selbst nicht wiederholt haben, so folgt, daß ihre Analysen der neuen Substanz mit der Formel des Naphtalins, aber nicht mit der Analyse, wie sie oben angeführt wurde, übereinstimmen.

Das Metanaphtalin der HH. Pelletier und Walter ist daher sicherlich nicht mit dem Naphtalin isomer. Wäre dem so, so würden sie mehr Kohlenstoff gefunden haben, oder ihre Analysen wären ungenau. Der Berichterstatter hat daher die Analysen des Metanaphtalins wiederholt und folgende Resultate erhalten:

I.	0,411 Grm.	gaben	1,383 Grm.	Kohlensäure	und	0,263 Wasser
II.	0,361	-	1,223	-	-	0,226
III.	0,374	-	1,262	-	-	0,236
IV.	0,369	-	1,248	-	-	0,237

woraus folgende Zusammensetzungen sich ergeben:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	93,1	93,7	93,3	93,6
Wasserstoff	7,1	6,9	7,0	7,1
	<hr/> 100,2	<hr/> 100,6	<hr/> 100,3	<hr/> 100,7.

Hier findet wiederum ein Gewichtsüberschufs, wie bei der Analyse des Naphtalins und anderer Arten von Kohlenwasserstoff, statt. Nimmt man den Gehalt an Kohlenstoff als genau und den Fehler im Wasserstoffgehalt an, wie man dies bisher gethan hat, so würde sich folgende Zusammensetzung ergeben:

$$\begin{array}{rcl}
 32 \text{ C} & = & 93,7 \\
 26 \text{ H} & = & 6,3 \\
 \hline
 & = & 100,0.
 \end{array}$$

Da es aber unmöglich ist, einen solchen Irrthum im Wasserstoffgehalte vorzusetzen, so ist es wahrscheinlich, dafs das Retistieren die Formel $32\text{C} + 28\text{H}$ hat. Nimmt man das Atomengewicht des Kohlenstoffs zu 76,0 an, so hat man:

	Berechnetes Resultat.	Berechnet aus dem Versuche No. II.
32 C	= 93,28	93,2
28 H	= 6,72	6,9
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,1.

Hr. Dumas hat vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Laurent das *Paranaphtalin* entdeckt ¹⁾. Die Analyse desselben stimmte vollkommen mit der des Naphtalins. Hr. Dumas hat es einer neuen Analyse unterworfen.

0,300 Grm. gaben 0,164 Wasser und 1,017 Grm. Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	93,80
Wasserstoff	6,06
	<hr/> 99,86.

1) Diese Annalen, Bd. XXVI S. 522.

Diefs stimmt mit den früheren Analysen vollkommen überein, aber nicht mit den neuen des Naphtalins. Es würde indessen schwer seyn, dem Paranaftalin eine andere Formel zu geben, wie die ist, die man bis jetzt angenommen hat. Eine Spur von Unreinigkeiten, oder einige Schwierigkeiten in der Verbrennung können den Unterschied leicht erklären.

Naphtalin und Paranaftalin können daher isomerisch seyn; aber das Metanaftalin weicht in der Zusammensetzung von beiden ab. Folgende Vergleichung kann diels beweisen:

1000 Th. Naphtalin	geben	3405 Th. Kohlensäure	und	568 Th. Wasser
1000 - Paranaftalin	-	3390 -	-	546 -
1000 - Metanaftalin	-	3387 -	-	626 -

Es ist daher zweckmäfsig den Namen Metanaftalin mit dem von *Retisteren* zu vertauschen.

Das Retisteren ist eine interessante Substanz, und es ist zu wünschen, dafs es einer ausführlichen Untersuchung unterworfen würde, um seine Reactionen mit denen des Naphtalins zu vergleichen, was die Verfasser in einer ersten Arbeit nicht thun konnten.

Die HH. Pelletier und Walter haben ferner noch drei flüssige Kohlenwasserstoffarten entdeckt. Sie haben dieselben analysirt und die Dichtigkeit des Dampfes von denselben bestimmt. Dumas hat die Analysen wiederholt und sie sehr genau gefunden.

Retinaphta. Diese Substanz, wie sie der Entdecker, Hr. Dumas, übergeben hatte, war rein; er hat sie indessen der Sicherheit wegen über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt, nachdem er sie mit Kalium gekocht hat.

0,403 Grm. gaben 1,334 Grm. Kohlensäure und 0,320 Grm. Wasser, was, nach dem alten Atomengewicht des Kohlenstoffs, folgender Zusammensetzung entsprechen würde:

Kohlenstoff	91,5	14 C	=91,5
Wasserstoff	8,8	16 H	= 8,5
	<hr/> 100,3		<hr/> 100,0

und nach dem neuen, oben erwähnten:

Kohlenstoff	91,2	14 C	=91,4
Wasserstoff	8,8	16 H	= 8,6
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0.

In beiden Fällen bleibt die Formel der Retinaphta $14C+16H$, wie sie schon von den HH. Pelletier und Walter aufgestellt worden ist.

Retinyl. Die HH. Pelletier und Walter haben die Formel $18C+24H$ für die Zusammensetzung dieser Substanz gegeben. Dumas hat dieselbe durch eine neue Analyse bestätigt.

0,427 Grm. gaben 1,398 Grm. Kohlensäure und 0,378 Grm. Wasser.

Bei dem alten Atomengewichte des Kohlenstoffs würde die folgende Zusammensetzung entsprechen:

Kohlenstoff	90,6	18 C	=90,16
Wasserstoff	9,8	24 H	= 9,84
	<hr/> 100,4		<hr/> 100,00

und bei dem neuen:

Kohlenstoff	90,17	18 C	=90,11
Wasserstoff	9,83	24 H	= 9,89
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Retinol. Nach den HH. Pelletier und Walter ist diese Substanz mit dem Benzin isomer. Herr Dumas hat die Analyse wiederholt und folgende Resultate gefunden:

- I. 0,3017 Grm. gaben 0,224 Grm. Wasser u. 1,108 Grm. Kohlensäure
- II. 0,378 - - 0,282 - - - 1,263 - -

Nach dem alten Atomengewicht des Kohlenstoffs entspricht diefs:

Kohlenstoff	92,38	32 C	= 92,45
Wasserstoff	8,24	32 H	= 7,55
	<u>100,62</u>		<u>100,00.</u>

Nach dem neuen hingegen:

Kohlenstoff	92,0	32 C	= 92,40
Wasserstoff	8,2	32 H	= 7,60
	<u>100,2</u>		<u>100,00.</u>

Die Richtigkeit dieser Formel ist etwas zweifelhaft, da der Wasserstoffgehalt in der gefundenen Zusammensetzung weit bedeutender ist, als in der berechneten. Es schien daher nöthig, zur Vergleichung das Benzin einer neuen Analyse zu unterwerfen. Zu dem Ende wurde Benzin aus Benzoësäure und gelöschtem Kalk bereitet; es wurde sorgfältig zwei Mal im Wasserbade über Chlorcalcium rectificirt, und einer Analyse unterworfen, die folgendes Resultat gab:

0,438 Grm. Benzin gaben 0,310 Grm. Wasser und 1,474 Grm. Kohlenstoff, oder im Hundert:

Kohlenstoff	92,95
Wasserstoff	7,85
	<u>100,80.</u>

Das Benzin enthält also offenbar weniger Wasserstoff als das Retinol der HH. Pelletier und Walter. Uebrigens findet auch hierbei ein Gewichtsüberschuß statt, der verschwinden würde, wenn das Atomengewicht des Kohlenstoffs in 75,9 verändert wird. Man würde dann folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	92,5	92,4
Wasserstoff	7,8	7,6,
	<u>100,3</u>	<u>100,0.</u>

Die Arbeit der HH. Pelletier und Walter lehrt uns also vier neue Arten von Kohlenwasserstoff kennen. Der, welchen sie für isomer mit dem Naphtalin gehalten haben, hat nicht dieselbe Zusammensetzung wie diese Substanz; aber die Analyse des Naphtalins war fehlerhaft, nicht die ihrige. Wir haben die Zusammensetzung aller dieser Körper bestätigt, und alle unsere Resultate stimmen mit den übrigen überein.

Diese Substanzen waren schwer zu erkennen, und schwer von einander zu trennen. Die Verfasser haben die Elementaranalyse und die Dichtigkeit des Dampfes der Substanzen angewandt, um sich durch sie bei dieser schwierigen Untersuchung leiten zu lassen, und sie haben gezeigt, daß sie alle Hilfsmittel in der organischen Chemie anwenden können.

Die Commission hält sich daher für verpflichtet, dieser Arbeit ein gerechtes Lob zu ertheilen; denn sie enthält sehr viel genau beobachtete Thatsachen, sie lehrt uns viele neue Thatsachen kennen, und endlich haben die Verfasser das Studium der von ihnen entdeckten Körper so weit wie möglich getrieben. (*Compte rendu*, 1838, I, p. 460.)

VIII. *Zweite Reihe von Versuchen über die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100°; von F. Rudberg.*

Da ich seit der Veröffentlichung meiner Versuche über die Ausdehnung der Luft (*Annal.* Bd. XXXI S. 271) einen Apparat habe construiren lassen, mit dem man einen solchen Versuch in der kurzen Zeit von etwa anderthalb bis zwei Stunden anstellen kann, und die mit demselben erhaltenen Resultate im Mittel ganz mit meinen früheren übereinstimmen, so erlaube ich mir, eine

kurze Beschreibung dieses Apparates und die damit gefundenen Ausdehnungswerthe hier mitzutheilen.

Das Princip der Construction dieses Apparats ist die Bestimmung des Verhältnisses der Elasticitäten einer gegebenen trocknen Luftmasse bei 0° und bei 100° , wenn sie in beiden Fällen, abgesehen von der Ausdehnung des Gefäßes, ein und dasselbe Volumen einnimmt. Um dieses Verhältniß auszumitteln, hatte der Apparat folgende Einrichtung.

Der Cylinder AB (Fig. 13 Taf. I) ist der Behälter der trocknen Luft, und steht durch die enge Röhre Bbd in Verbindung mit der weiten Röhre dC . Diese, so wie eine zweite, etwa 50 Centimeter lange, und bei E offene Röhre ED ist in dem Deckel der Dose FG festgekittet; letztere enthält einen ledernen Quecksilber-Behälter, dessen Volumen, wie bei einem Barometer, durch die Schraube M verändert werden kann, so daß das Quecksilber höher oder niedriger in den Röhren steht. Ferner ist auf dem verticalen Röhrenstück bd bei a ein feiner Diamantstrich gezogen, und bis zu diesem Strich wird das Quecksilber hinaufgeschraubt, sowohl wenn die Luft im Behälter AB bis 0° abgekühlt, als wenn sie bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt ist. Das Volumen der Luft wird also, wenn man die Ausdehnung des Glases unberücksichtigt läßt, in beiden Temperatur-Extremen unverändert dasselbe seyn. Um in der Röhre ED die Höhen des Quecksilbers genau messen zu können, ist dicht neben dieser Röhre und bd eine messingene, in Millimeter getheilte Skale $EPRND$ befestigt, deren Theilstriche am unteren Ende, von a bis b , so lang ausgezogen sind, daß sie hinter beiden Röhren weggehen; dadurch wird der Höhenunterschied zwischen a und der Quecksilberkuppe in ED leicht bestimmt.

Die Austrocknung der Luft im Behälter AB geschah, vor dem Festlöthen der Röhren in der Dose, dadurch, daß der untere Theil der Röhre dC zu einer

feinen Capillarspitze ausgezogen, und mit einer sehr weiten, Chlorcalcium enthaltenden Röhre, welche zu einer Luftpumpe führte, in Verbindung gesetzt wurde. Nachdem die Luft 50 Mal ausgepumpt und wieder hineingelassen worden, wurde die Capillarspitze zugeblasen und die Röhre dC in die, zuvor mit getrocknetem Quecksilber gefüllte Dose eingesetzt und festgekittet, endlich die Spitze unter Quecksilber abgebrochen.

Die bei α stattfindende Capillardepression wurde, ehe noch der Behälter AB mit der engen Röhre Bbd zusammengelöthet worden, durch einen besonders dazu angestellten Versuch bestimmt, und $=1,85$ Centim. gefunden.

Der Röhre dC wurde deshalb ein größerer Durchmesser gegeben, damit die Luft, während der Erhitzung von 0° bis 100° sich so ausdehnen konnte, dafs man nicht genöthigt war, jeden Augenblick auf das Aufschrauben des Quecksilbers zu passen.

Wie leicht erhellt, ist die Berechnung eben so einfach wie die Beobachtung. Steht, während die Luft bis 0° abgekühlt ist, das Quecksilber in der Röhre ED bis a' , wenn es in die Röhre bd bis α hinaufgeschraubt worden, ist der gleichzeitige Barometerstand $=H'$, der Höhenunterschied $\alpha a = h'$, und die Capillardepression bei $\alpha = e$, so ist die Elasticität der abgesperrten Luftmasse in diesem Falle $=H' = h' - e$. Wenn hernach, bei Erhitzung der Luft bis zum Siedpunkt des Wassers, das Quecksilber, in bd ebenfalls bis α hinaufgeschraubt, in ED bis a'' reicht, der Barometerstand $=H''$, und der Höhenunterschied $\alpha a'' = h''$ ist, so ist die Elasticität derselben Luftmasse $=H'' + h'' - e$. Ist ferner die dem Barometerstande B'' entsprechende Temperatur des Wasserdampfs $=T$, der Ausdehnungscoefficient der Luft $=\alpha$, und der des Glases $=\delta$, so hat man:

$$1 + \alpha T = \frac{H'' + h'' - e}{H' + h' - e} (1 + \delta T),$$

wobei man die Höhen H'' , h'' , H' , h' nicht einmal auf 0° zu reduciren braucht, da der Versuch in der kurzen Zeit von etwa anderthalb Stunden beendigt werde, und währenddessen wohl keine merkliche Temperatur-Veränderung im Zimmer stattfinden kann. Die Reduction wird nur bei der Barometerhöhe H'' nöthig, um daraus die Siedhitze T herzuleiten.

Die Versuche, welche ich bis jetzt mit dem oben beschriebenen Apparate unter sehr verschiedenen Barometerständen ($752^{\text{mm}},92$ bei $+17^\circ,4$ bis $783^{\text{mm}},72$ bei $+18^\circ$) angestellt, haben folgende Resultate gegeben:

No. der Versuche.	100 α .	No. der Versuche.	100 α .	No. der Versuche.	100 α .
1	0,3640	5	0,3640	9	0,3653
2	0,3648	6	0,3656	10	0,3640
3	0,3641	7	0,3643	11	0,3664
4	0,3648	8	0,3648	12	0,3645

Mittlerer Werth von $100 \alpha = 0,36457$.

Da dieser Mittelwerth der nämliche ist wie der, welchen meine früheren, auf eine ganz andere Weise angestellten Versuche ergaben, so wage ich es vollends als entschieden anzusehen:

»dafs die wahre Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° C. nur 36,4 bis 36,5 Procent von dem Volumen bei 0° beträgt.

Zusatz. Ich benutze diese Gelegenheit, um die Aufmerksamkeit darauf hinzulenken, dafs Dalton's und Gay-Lussac's Versuche über die Luftausdehnung nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, ziemlich nahe einerlei, sondern im Gegentheil sehr von einander abweichende Resultate gaben. Aus Dalton's Versuchen folgt nämlich in Wahrheit der Werth von $100 \alpha = 0,3912$. Diefs ist, sonderbar genug, schon im J. 1803 von Gilbert (dessen Annal. Bd. XIV S. 267) bemerkt, aber, wie es scheint, seitdem ganz vergessen worden.

Als ich vor einiger Zeit eine geschichtliche Notiz über die älteren und neueren Untersuchungen der Luftausdehnung zusammentrug, und zu dem Ende unter andern Schriften auch alle, in Gilbert's Annalen vorhandenen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Aufsätze durchging, fand ich, daß schon Gilbert die oben angeführte Bemerkung gemacht, obgleich einen etwas andern Werth, nämlich 0,393 bekommen hatte. Die Sache verhält sich nämlich ganz einfach so. In der aus den *Memoirs of the Manchester Society* übersetzten Abhandlung von Dalton (Gilbert's Ann. Bd. XII S. 313) heisst es: *Ich habe wiederholt gefunden, daß 1000 Theile atmosphärischer Luft bei dem gewöhnlichen Luftdruck im Manometer von 55° F. Wärme, bis auf 212° F. erhitzt, sich zu einem Volum von 1321 Theilen ausdehnen, welches, wenn man für die Glasausdehnung noch 4 Theile hinzurechnet, eine Dilatation von 325 Theilen bei einer Erwärmung von 157° der Fahrenheit'schen Skale giebt.*

Hier ist also offenbar das Volum bei 55° F. oder +12°,78 C. als Einheit angenommen. Nimmt man aber das Luftvolum bei 0° zur Einheit, und setzt die Ausdehnung zwischen 0° und 100° = 100 α , so geben die Dalton'schen Versuche:

$1 + 12,78 \alpha : 1 + 100 \alpha = 1000 : 1325$,
woraus $100 \alpha = 0,3912$. Diefs ist also das wahre Resultat der Dalton'schen Untersuchung. Daß Dalton selbst den Irrthum in seiner Rechnung übersehen hat, erhellt aus seinem *New System of chemical Philosophy*, übersetzt von Wolff, Berlin 1812, Bd. I S. 24, wo es heisst: *Das Volumen (der Luft) ist nach Gay-Lussac's und meinen eignen Versuchen bei 32° zu 1000 und bei 212° zu 1376 angenommen.*

IX. *Ueber das Gesetz der Abnahme der strahlenden Wärme mit der Entfernung von der Wärmequelle; von Hrn. Melloni.*

(*Biblioth. univers. N. S. T. XIII p. 371.*)

Die Fortpflanzung der Wärme im strahlenden Zustande ist der des Lichts so ähnlich, daß die Physiker keinen Anstand genommen haben, für Wärme und Licht, was die Intensitäts-Abnahme mit der Entfernung vom Ursprungsort betrifft, ein und dasselbe Gesetz anzunehmen, nämlich, daß die Intensität der Wärme, wie die des Lichts, sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernungen verhalte. In der That scheint dieß Gesetz eine nothwendige Folge aus der Natur der Actionen zu seyn, die, von Einem Punkte aus nach allen Seiten ausgehend, nach geraden Richtungen wirken; allein da es die Grundlage für die Theorie der strahlenden Wärme ausmacht, so wird der experimentelle Beweis desselben ein Gegenstand von hoher Wichtigkeit.

In Leslie's Werk: *An experimental inquiry into the nature and propagation of heat* findet man mehrere Versuche über diesen Gegenstand; allein weit entfernt, das eben genannte Gesetz zu bestätigen, führen sie, nach dem Verfasser, zu der unerwarteten Folgerung, daß die Intensität der Wärme sich umgekehrt beinahe wie der einfache Abstand von der Quelle verhalte. Ich meinerseits habe einige Versuche dieser Art gemacht, aus denen ziemlich scharf das Gesetz des Quadrats der Entfernungen hervorzugehen schien ¹⁾. Woher aber mag wohl diese Verschiedenheit zwischen meinen und des berühmten englischen Physikers Resultaten herrühren? Ist

1) *Volum XIII* der letzten Reihe der *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, p. 572.

das Gesetz der Quadrate wirklich das Gesetz der Natur? Giebt es ein schnelles und leichtes Mittel dieß zu erreichen, so daß man dieß Gesetz in Vorlesungen nachweisen kann? Das sind die Fragen, die ich in diesem Aufsatz zu beantworten suchen werde.

Bei allen Versuchen über den in Frage stehenden Gegenstand wendet Leslie beständig einen Hohlspiegel an, bald einen von Metall, bald von Glas. Die Wärmequellen sind ein Gefäß voll heißen Wassers oder ein Becken mit Kohlen, die durch den ununterbrochenen Luftstrom eines doppelten Blasebalgs beständig im Glühen erhalten werden. Die Strahlen fallen auf den Spiegel, werden reflectirt und verdichtet im Brennpunkt auf eine der Kugeln eines Differentialthermometers, dessen Arme senkrecht gegen die Axe der Strahlung weit auseinander stehen, so daß die andere Kugel sich ganz zur Seite befindet, fast außerhalb des kegelförmigen Raums, beschrieben von einer Linie, welche zugleich den Umfang des heißen Körpers und den des Spiegels berührte, und auf beiden herumgeführt wurde. Indefs ist die Reflexion keineswegs vollständig. Ein mehr oder weniger starker Antheil der strahlenden Wärme wird vom Spiegel absorbirt, so daß dieser sich während der Versuche erhitzt und die erlangte Wärme nach allen Richtungen fortstrahlt. Man begreift leicht, daß bei der eben beschriebenen Vorrichtung bloß die im Brennpunkt befindliche Kugel eine merkbare Menge dieser Erhitzungswärme empfängt; die andere ist wegen ihrer großen Excentricität gleichsam geschützt gegen dieselbe.

Die Wirkung auf die Kugel im Brennpunkt besteht demnach aus zwei wohl unterschiedenen Theilen: aus der Wärme-Wirkung der Reflexion und aus der von der Erhitzung des Spiegels herstammenden.

Bleibe der Brennpunkt, während man die Lage der Wärmequelle ändert, unverrückt, wie dieß bei großen Entfernungen der Fall ist, so würden diese beiden Wärme-

Portionen offenbar dieselbe Veränderung bei allen Vergleichungsversuchen erleiden; denn die Erwärmung des Spiegels und die Anzahl der von demselben reflectirten Strahlen sind beide dem Quadrat der Entfernungen umgekehrt proportional. Das wahre Wärmegesetz scheint also durch diese Beobachtungsweise nicht abgeändert zu werden.

Allein bei den Umständen, unter denen Leslie arbeitete, ist der Vorgang ein ganz anderer. In der That war die Entfernung der Wärmequelle nicht sehr groß gegen den Krümmungshalbmesser des Reflectors und nähert oder entfernt sich der Brennpunkt in Bezug auf den Spiegel bei jeder Versuchs-Reihe um eine sehr bedeutende Größe ¹⁾. Nach katoptrischen Grundsätzen verändert sich aber die Brennweite umgekehrt wie der Abstand der Quelle, mithin war bei den Versuchen von Leslie die Wirkung der Erhitzung des Spiegels, bezogen auf die entsprechende Menge reflectirter Wärme, desto größer als die Wärmequelle ferner stand, und das Gesetz der Wärme-Abnahme mußte nothwendig scheinbar weit rascher seyn, als im Fall das Thermometer bloß den Eindruck der reflectirten Strahlen empfangen hätte.

Diese Ansicht, welche die von Leslie gegen das Gesetz der Quadrate erhobenen Einwürfe zu vernichten strebt, scheint mir vollständig bestätigt zu werden durch folgenden Versuch desselben Physikers, welcher, nach ihm, den überzeugendsten Beweis von der großen Verschiedenheit zwischen dem Abnahme-Gesetz der Wärme und des Lichtes ausmachen würde. Statt des Differentialthermometers nimmt Leslie sein *Photometer* und bringt es successiv in die Stellungen, worin die Brennpunkt-Kugel sich befand, als die Wärmequelle aus einem, dem Spiegel mehr oder weniger genäherten Koh-

1) Leslie, *An exp. inq. into the nature and propagat. of heat.* Exp. 15 et 16.

lenfeuer bestand. Er bekam alsdann Resultate, die sehr nahe dem Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional waren ¹⁾).

Allein der von Leslie erdachte angebliche *Lichtmesser* giebt wirklich nur Anzeigen unter dem Einfluß von Wärmestrahlen, welche die Fähigkeit der unmittelbaren Fortpflanzung durch gewöhnliches Glas besitzen, ohne darin irgend eine Absorption zu erleiden. Er besteht bekanntlich aus einem Differentialthermometer mit sehr dicht zusammenstehenden Armen, die eine durchsichtige und eine von schwarzem Glase oder Email gemachte Kugel tragen. Alle Arten Wärmestrahlen, welche die durchsichtige Kugel unmittelbar durchdringen können, werden nur durch die geschwärzte Kugel absorbiert, dehnen die darin enthaltene Luft aus, und drücken die in dem Verbindungsrohr beider Kugeln enthaltene Flüssigkeit herab. Die andern Wärmesorten erleiden eine gleiche Absorption durch die beiden Hüllen, und lassen, da sie die Elasticität der eingeschlossenen Luft im gleichen Grade erhöhen, die Flüssigkeit in Ruhe.

Bei dem erwähnten Versuch waren die photometrischen Kugeln beide in den Brennpunkt gestellt. Die Wirkung der Erhitzung des Spiegels äußerte sich also auf beide gleich stark; allein diese Wärme-Art ist gar nicht durchgänglich für die Glashüllen; *sie konnte mithin nicht auf's Instrument einwirken*. Was die reflectirte Wärme betrifft, so verhält sich ein Theil derselben eben so wie die vom Spiegel selbst ausgestrahlte, und macht die Wirkung dieser durch die Gleichheit der von beiden Hüllen hervorgebrachte Absorption ganz unmerklich. Der Rest durchdringt die durchsichtige Kugel ungehindert, wird auf der andern aufgefangen und bewirkt die beobachteten Effecte.

Somit sagt Leslie's Versuch über das Licht nichts, und beweist entscheidend, dafs, wenn der zweiarmige

1) *An Exper. inquir. etc. Exp. 16.*

thermoskopische Apparat nicht von der Erhitzung des Spiegels afficirt wird, das Gesetz der Quadrate für gewisse Wärmestrahlen gültig ist; denn, ich wiederhole, das Photometer bewegt sich vermöge der bloßen Wärmewirkung, und, wenn man mit dem Verfasser annimmt, daß sein Instrument die Intensität des Lichtes messe, so macht man eine reine Hypothese, deren Richtigkeit nichts verbürgt. Noch mehr, ich behaupte: man kann gegenwärtig mit der größten Evidenz erweisen, daß diese Hypothese ganz unzulässig ist.

In der That, stecke man die beiden Kugeln des Photometers durch ein Loch in der Seitenwand eines horizontalen Rohrs, daß so weit ist, daß es beide im Sinne ihres gemeinschaftlichen Durchschnitts in der Quere enthalten kann; dann verschließe man das eine Ende und das Seitenloch der Röhre, damit das Licht nur durch das offen gelassene Ende eintreten kann; hierauf drehe man das Rohr gegen die durch Linsen und Reflectoren möglichst intensiv gemachte Strahlung von Licht und Wärme einer Lampe mit doppeltem Luftstrom, und stelle vor die Oeffnung bald die Combination einer Wasserschicht mit grünen, sehr klaren, aber für rothe Strahlen undurchdringlichen Gläsern, bald eine dünne Scheibe von schwarzem, ganz undurchsichtigen Glase. Im ersten Fall bleibt das Photometer, trotz der bedeutenden Stärke des seine Kugeln treffenden Lichts, auf dem Nullpunkt seiner Skale stehen; im zweiten Fall dagegen durchwandert es mehrere Grade, ohne daß ein einziger Lichtstrahl in das Innere des Rohrs eindringt. Ein Instrument aber, das unter gewissen Umständen unempfindlich ist für die Einwirkung der Helligkeit und dagegen im Dunkeln sich bewegt, kann offenbar kein Lichtmesser seyn.

Leslie war unbekannt mit den Eigenschaften des Wärmedurchgangs, aus denen ich diesen sonderbaren Versuch abgeleitet habe. Es gab indess zu seiner Zeit schon andere, ihm wohlbekannte Thatsachen, die, meiner

ner Ansicht nach, hinreichen zu beweisen, daß sein thermoskopischer Apparat zur Messung der Lichtintensitäten nicht anwendbar sey. Um nur ein Beispiel davon zu geben, brauche ich nur zu sagen, daß Leslie mittelst seines Photometers das Leuchtvermögen einer Lichtflamme und einer glühenden Kohle in dem Verhältniß 3 : 8 gefunden hat, so daß also nach diesen Messungen die Lichtflamme fast drei Mal weniger Licht geben würde, als ein Stück glühender Kohle von gleichen Dimensionen. Wahrlich es gehört ein starker Glaube an die Angaben des Photometers dazu, um solche Resultate annehmbar zu finden!

Allein Leslie folgte blindlings seinen theoretischen Ideen; er glaubte alle Wärme-Erscheinungen seyen durch die Annahme erklärlich, daß die Wärme aus einer Verbindung des *Lichtfluidums* mit der wägbaren Materie bestehe. Nach ihm geschieht die Fortpflanzung der dunkeln strahlenden Wärme mittelst einer Reihe Wellen, welche die Schwingungen des heißen Körpers in der Luft erzeugen; die Wärme-Moleculé gehen successiv von einer Luftwelle zur andern, und werden mit der Schnelligkeit des Schalls in distanz durchgelassen. Angekommen auf der Oberfläche fester oder flüssiger Körper, werden sie absorbirt und von Schicht zu Schicht fortgepflanzt. Die unmittelbare Fortpflanzung kann nur in dem Falle stattfinden, wo die Wärme ihren *freien Zustand* von Licht behält. Das Differentialthermometer mit dunkler und durchsichtiger Kugel kann hienach also nur durch die Einwirkung leuchtender Strahlen in Gang versetzt werden. Es ist ein wahres Photometer, ein köstliches Instrument für die Wissenschaft; denn das Gesichtsorgan, das für die geringste Lichtmenge so ungeheuer empfindlich ist, verliert die Eigenschaft, Verhältnisse von Lichtintensitäten abzuschätzen, beim Vergleiche von Strahlen verschiedener Farben ganz und gar. Diese Theorie war verführerisch, der photometrische Ap-

parat ganz bequem, . . . ; a ein unglücklicherweise pflanzt sich die dunkle strahlende Wärme durch das Vacuum fort, und durchdringt, wie das Licht, verschiedene feste und flüssige Körper unmittelbar.

Kehren wir indess zu unserm Gegenstand zurück. Leslie's photometrische Versuche zeigen, daß diejenigen Wärmestrahlen, welche fähig sind, klares Glas unmittelbar zu durchdringen, eine Intensität besitzen, die sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernungen verändert; es würde daher schon kaum wahrscheinlich seyn, daß die andern Wärme-Sorten nach einem ganz verschiedenen Gesetze wirken sollten. Nichts destoweniger ist die Beimischung des Lichts zu der Wärme-Art, mit welcher Leslie operirte, ein unnützes Element, dessen Fortschaffung gut ist, um so mehr, als das Resultat in Widerspruch steht mit dem Gesetz der Abnahme proportional den einfachen Entfernungen, welches Leslie früher gefunden, bei Messung der gemischten Wirkung aller der Wärmestrahlen, die ein Kohlenfeuer oder ein Gefäß voll heißen Wassers aussendet. Allein wiewohl die von schwarzen opaken Gläsern ausfahrende Wärme auf das Photometer einwirkt, so ist doch diese Wirkung zu schwach, um mit Erfolg bei dem Leslie'schen Apparate angewandt werden zu können. Zwar könnte man sie mittelst des Thermomultiplicators sehr deutlich messen; allein man würde dann in den Uebelstand verfallen, daß der Versuch zu fein und schwierig würde, um in Gegenwart vieler Personen wiederholt werden zu können. Eben so kann die Methode, deren ich mich bediente, wegen der dazu erforderlichen Vorsichtsmaßregeln und wegen der Kleinheit des Abstandes, in welchem die galvanometrischen Ablenkungen sichtbar sind, nicht vor einem zahlreichen Kreise von Zuhörern ausführbar seyn. Ueberdies haben alle diese Verfahrensweisen den großen Fehler, viel Zeit zu erfordern. Der folgende, sehr einfache und nicht kostspielige Apparat

scheint mir alle nothwendigen Bedingungen in sich zu vereinen, um das Gesetz der Quadrate in einer Vorlesung zu erweisen.

Ein gewöhnliches Differentialthermometer von etwas grossen Dimensionen habe in der Mitte einen Schirm, damit die Wärmewirkung, welche auf eine der flüssigen Massen wirkt, nicht zugleich auf die andere einwirke. *A* und *B* heisse man die beiden Kugeln oder Behälter, welche die beiden abgesperrten Portionen atmosphärischer Luft enthalten. Das Instrument sey dergestalt auf einem Fusse befestigt, dafs es um eine, von beiden senkrechten Armen genau gleich weite verticale Axe gedreht werden kann.

Man nehme nun zwei kubische Gefäße von Metall, eins doppelt so groß von Dimension als das andere, z. B. eins von 5 und das andere von 10 Zoll in Seite. Auf jede Seite des Differentialthermometers stelle man eins dieser Gefäße, und zwar so, dafs sie mit ihrer Mitte sich in der Höhe der thermometrischen Kugeln befinden, und in Abständen, die ihren Gröfsen proportional sind; d. h. wenn das 5zöllige Gefäß z. B. einen Fuß vom Behälter *A* entfernt ist, stehe das 10zöllige zwei Fuß vom Behälter *B* ab.

Nun denke man sich beide Gefäße mit Wasser gefüllt, und dieß siedend erhalten durch daruntergestellte kleine Lampen, vor denen die thermometrischen Behälter mittelst zwei- oder dreifacher Metallschirme vollkommen geschützt sind. Wenn man die beiden, gegen die Behälter gekehrten Seitenwände der Gefäße mit Kienrufs überzogen hat, so wird von jeder geschwärzten Wand eine reichliche Wärmestrahlung ausgehen und blofs auf den ihr zugekehrten Behälter wirken, weil der andere durch den dazwischen gestellten Schirm geschützt ist. Die gegen den Behälter *B* strahlende Wärmemenge wird vier Mal so groß seyn als die auf den Behälter *A* fallende; denn die beiden Flächen, deren Punkte sämt-

lich eine gleiche und constante Temperatur besitzen, stehen unter einander im Verhältniß der Quadrate ihrer Dimensionen; allein das 10zöllige Gefäß ist doppelt so entfernt als das 5zöllige. Wenn nun das Quadrat-Gesetz wirklich stattfindet, so muß die Wirkung von *B* bloß durch die Verschiedenheit der Entfernung vier Mal schwächer seyn, als die Wirkung von *A*. Mithin wird in dieser Hypothese die Verstärkung, welche Folge der größeren Fläche ist, genau compensirt durch die Schwächung, welche die größere Entfernung bewirkt, und da die zum Behälter *B* gelangende Wärmemenge genau der auf den Behälter *A* fallenden gleich ist, so wird die Flüssigkeitssäule ganz unbeweglich bleiben, wie man es bei Anstellung des Versuches wirklich beobachtet. Fängt man dagegen eine der Wärmestrahlungen auf, so sieht man sogleich den flüssigen Zeiger des Instruments sie in Gang setzen und eine bedeutende Strecke seiner Skale durchlaufen.

Es ist überflüssig zu bemerken, daß, wenn die beiden Kugeln des Differentialthermometers nicht ganz gleich sind, sich eine kleine Bewegung des Zeigers einstellt, selbst wenn eine der Wärmestrahlungen nicht aufgefangen ist. Um indeß zu zeigen, daß diese Störung bloß von einem geringen Unterschiede in der Beschaffenheit beider thermoskopischen Behälter herrührt, und die Verschiedenartigkeit der entsprechenden Strahlungen keinen Theil daran hat, braucht man nur das Differentialthermometer um seine verticale Axe zu drehen, so daß die Kugeln ihre Orte gegen einander vertauschen. Man sieht dann die flüssige Säule zurückweichen, ihre ursprüngliche Stellung erreichen, und darüber hinausgehen um eine Strecke, welche der bei der früheren Anordnung der Kugeln genau gleich ist. Wäre eine der beiden Strahlungen stärker als die andere, so würde die Bewegung immer auf Seite der nämlichen Wärmequelle stattfinden;

allein sie nimmt, bei Vertauschung der Kugeln, eine entgegengesetzte Richtung, ohne ihre Gröfse zu ändern; diefs rührt also offenbar von einem blofsen Unterschied in der Empfindlichkeit beider thermoskopischen Kugeln her, und, sind die beiden Strahlungen einander gleich, so folgt nothwendig, dafs ihre Stärke sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung verhalte.

Die vollkommene Gleichheit der successiven Wirkungen auf eine und dieselbe Seite des Thermometers bei dem Umdrehungs-Versuch entspringt daraus, dafs, ungeachtet der Ungleichheit der durchlaufenen Entfernungen, die Wärmestrahlen in beiden Fällen mit identischen Richtungen auf jeden Punkt der Oberfläche des gegen die Wärmequelle gerichteten Behälters einfallen. Diese Identität findet nicht mehr statt, wenn man das Gesetz der Wärme-Abnahme dadurch nachweisen will, dafs man eine und dieselbe Wärmequelle folgeweise in verschiedene Abstände von einem Thermoskope bringt, oder von einem Differentialthermometer, dessen eine Kugel durch einen Schirm geschützt ist. Diefs ist ohne Zweifel eine der Hauptursachen, welche die Auffindung vergleichbarer Resultate verhindert haben, denn Versuche dieser Art fehlen gänzlich. Die Physiker, die ein solches Verfahren als leichtes Mittel zur Nachweisung des Quadrat-Gesetzes angegeben haben, hatten wahrscheinlich nur zur Absicht, die Belehrung ihrer Schüler durch eine Hypothese zu erleichtern.

Leslie hat einige Versuche mit Wärmequellen von Dimensionen proportional den Entfernungen angestellt, mittelst des nach ihm benannten Apparats, welcher, wie erwähnt, aus einem Hohlspiegel besteht, in dessen Brennpunkt sich eine der Kugeln des Differentialthermometers befindet. Allein statt das Gesetz der umgekehrten Quadrate der Entfernungen daraus abzuleiten, gelangt er zu dem Schlufs, dafs die Wärme, bei Reflexion von sphä-

rischen Hohlspiegeln, in deren Brennpunkten eine eigenthümliche, von der des Lichts sehr verschiedene Aberration erleide ¹⁾).

X. Beiträge zur chemischen Analyse; von C. Brunner.

1) Aufschliessung kieselerdehaltiger Verbindungen mit
Fluorwasserstoffsäure.

Der Grund, warum bis jetzt immer noch so selten von dieser zuerst von Berzelius angegebenen Zerlegungsweise Gebrauch gemacht wird, liegt ohne Zweifel in dem Umstande, dafs zu der Bereitung der reinen Fluorwasserstoffsäure eine Platinretorte gehört, womit die wenigsten Chemiker versehen seyn mögen. Ich habe diesem Mangel dadurch abzuhelpen gesucht, dafs ich das zu zerlegende Silicat in eine Atmosphäre von Fluorwasserstoffgas bringe, welches zu diesem Ende in einem Gefäfse von Blei bereitet wird. Fig. 1 Taf. II zeigt dieses kleinere Gefäfs. Sein Durchmesser beträgt ungefähr 6 Zoll, woraus zugleich die übrigen Dimensionen zu entnehmen sind. Auf einem in der Mitte des Gefäßes aufgestellten bleiernen cylindrischen Fusse ruht eine möglichst flache Platinschale, auf welcher das zu zerlegende Silicat im fein zerriebenen Zustande, mit Wasser befeuchtet, ausgebreitet ist. Den Boden des Bleigefäßes bedeckt etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Zoll hoch ein breiartiges Gemenge aus Flusspath und gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Ein flacher kleiner Deckel, mit einem hölzernen Griff zum Abheben versehen, bedeckt den Apparat. So vorgerichtet, bringt man denselben in gelinde Wärme, entweder auf ein Sandbad, oder über ein sehr gelindes Kohlen-

1) *An exp. inquir. etc. Exp. 17 et 18.*

feuer, oder selbst über eine kleine Oellampe. Durch die sich entwickelnden Dämpfe wird eine Probe von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grammen eines Silicats meistens in Zeit von 1 bis 2 Stunden vollkommen zersetzt. Während dieser Zeit muß das Pulver etwa zwei Mal mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet werden. Ist es anfangs gehörig ausgebreitet worden, so ist ein Umrühren kaum nothwendig. Nach Beendigung der Operation übergießt man das Pulver mit concentrirter Schwefelsäure, die man tropfenweise zugeißt, so lange Kiesel-Fluorwasserstoffdämpfe entweichen, wobei zugleich mit einer Weingeistlampe etwas erwärmt wird, und treibt zuletzt die überschüssige Schwefelsäure durch fortgesetzte Erhitzung und Abdampfen zum Trocknen aus. Der trockne Rückstand wird, nach Befechten mit etwas Salzsäure, mit Wasser gekocht, und auf die angemessene Weise weiter behandelt.

Dafs sämmtliche Operationen mit dem beschriebenen Apparate im Freien, oder unter einem sehr gut ziehenden Schornstein vorzunehmen sind, bedarf kaum erinnert zu werden.

Vorzüglich bequem ist diese Methode zur Aufsuchung alkalischer Bestandtheile.

2) Zerlegung oxydirter Verbindungen von Antimon und Blei.

Bei einigen Versuchen über Zerlegung und Bereitung der im Handel unter dem Namen von *Neapelgelb* vorkommenden Malerfarben fand ich die größten Schwierigkeiten, diese Verbindungen aufzulösen. Auf die meisten Proben äuferten die Säuren keine oder nur sehr unvollkommene Einwirkung. Auch Glühen mit Alkalien führte nicht zum Ziele. Ich gerieth auf den Gedanken, dieselben in Schwefelverbindungen zu verwandeln, die sich vielleicht leichter zerlegen ließen, was mir auf folgende Art vollkommen gelang. Ungefähr 2 Grammen der zu untersuchenden Verbindung werden mit 5 Grm.

Schwefel und 10 Grm. kurz vorher geglühten kohlen-sauren Kalis genau gemengt und in einem gläsernen Kolben zum Schmelzen erhitzt. Sobald alles gleichförmig geflossen und die entstandene dunkelbraune Masse kalt geworden, füllt man den Kolben mit Wasser. Die nun entstehende Schwefelleberlösung enthält alles Antimon aufgelöst und als Rückstand bleibt Schwefelblei (PbS). Man trocknet es und berechnet daraus das Blei. Aus der Auflösung wird das Antimon als Schwefelantimon durch behutsames Sättigen mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure abgeschieden, der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, getrocknet, gewogen und eine hinlängliche Menge davon in einem Strome trocknen Wasserstoffgases zu Metall reducirt, ganz so wie es Rose (Analyt. Chemie, II, 231) beschreibt.

Nachdem nun auf diese Art die Menge der beiden Metalle bestimmt worden, bleibt noch der Oxydationsgrad des Antimons zu berechnen übrig. Zu diesem Ende verwandelt man die Menge des gefundenen Bleis durch Rechnung in Bleioxyd. Die erhaltene Zahl mit der Menge des Antimons zusammengelegt und von dem Gewichte der untersuchten Probe abgezogen, giebt die Menge des mit dem Antimon verbundenen Sauerstoffs an.

Man kann auch solche oxydirte Verbindungen von Antimon und Blei durch Erhitzen in einer Kugelhöhre in einem trocknen Strome von Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandeln, und alsdann eine solche Verbindung zu weiterer Zerlegung in Salzsäure auflösen, oder aber sogleich in der Röhre selbst, nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, in einem Strome von Chlorgas das Antimon abdestilliren; immer aber hält es schwer, die an der Röhre festsitzenden Schwefelmetalle vollständig aufzulösen oder zu zersetzen, weshalb die Behandlung mit Schwefelkalium vorzuziehen ist. Ohne Zweifel wird sich diese Zerlegungsmethode noch auf viele ähnliche Verbindungen anwenden lassen.

Versuche, die ich mit verschiedenen Proben jener Verbindung angestellt habe, gaben das Resultat, dafs die genannte Farbe, so wie sie im Handel vorkommt, gewöhnlich eine Verbindung von Bleioxyd mit Antimon-säure ist. Doch kam mir eine aus Paris bezogene Probe von ausgezeichneter Schönheit unter die Hände, die sich als ein Gemenge aus Bleiweifs und Schwefelcadmium zu erkennen gab.

3) Zerlegung von Verbindungen aus Kupfer und Arsenik.

Zur Trennung dieser Metalle schreibt Rose vor, die Auflösung beider mit Ammoniak zu versetzen, dann einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff - Ammoniak hinzuzufügen, und eine Zeit lang damit zu digeriren (Analyt. Chemie, II, 268). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit soll man alsdann durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure das Arsenik als Schwefelarsenik niederschlagen.

Bei Veranlassung einer Vergiftungsuntersuchung, wo Scheele'sches Grün vorkam, wollte ich mich dieser Methode bedienen, fand aber bald, dafs das auf diese Art abgetrennte Schwefelarsenik eine nicht unbedeutende Menge von Kupfer enthielt, obgleich das angewandte Hydrothion-Ammoniak vorher mit einem Antheil Schwefel geschüttelt worden war. Der Niederschlag, welcher mit Essigsäure erhalten wurde, hatte eine schmutzig-fleischrothe Farbe und zeigte sich kupferhaltig.

Nach einigen Versuchen gelang mir die Trennung dieser beiden Metalle auf folgende Art:

Aus ihrer gemeinschaftlichen Auflösung (z. B. in Salzsäure) fällt man sie vollständig durch Schwefelwasserstoffgas. Den mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag trocknet man auf einem gewogenen Filtrum und bestimmt sein Gewicht. Hierauf wird eine gewogene Probe desselben mit ihrem 4fachen Gewichte kohlensauren Kalis und dem 8fachen Gewichte

Salpeters genau gemengt, und in einem gläsernen Kolben zum Schmelzen erhitzt. Die dunkel blaugraue Salzmasse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen und damit eine Zeit lang gekocht. Es bleibt reines Kupferoxyd zurück, welches auf dem Filter gesammelt und auf die gewöhnliche Weise bestimmt wird. Aus der Auflösung kann nun das Arsenik nach einer der bekannten Methoden abgeschieden werden. Kürzer aber ist das Verfahren, nach Abscheidung des Kupferoxyds, aus der mit Salzsäure übersättigten wässrigen Lösung den Schwefel als Schwefelsäure durch Baryt niederschlagen, die gefundene Menge desselben mit dem aus dem Oxyd berechneten metallischen Kupfer zusammengelegt von dem anfänglich erhaltenen Schwefelniederschlage abzuziehen, wobei der Rest die Menge des Arsens anzeigt.

4) Zur Elementaranalyse organischer Körper.

Wenige Gegenstände haben in der neuesten Zeit die Chemiker mehr beschäftigt als die Erforschung der Grundbestandtheile der organischen Substanzen. Es ist bekannt, welche Genauigkeit die Untersuchungen in diesem wichtigen Theile der Wissenschaft voraussetzen, damit aus denselben ein theoretisches Resultat abgeleitet werden könne. Gleichwohl scheinen Manche dieses nicht hinreichend zu würdigen, und liefern nicht selten Berechnungen, die, wenn wir sie mit den in Untersuchung genommenen Quantitäten vergleichen, weit über alles hinausreichen, was man bis jetzt in der mikrochemischen Kunst zu leisten im Stande war. Unter solchen Umständen muß jeder Beitrag zu Vervollkommenung der Methode einigen Werth für die Wissenschaft haben.

Vor einigen Jahren theilte ich ein Verfahren mit, durch Verbrennen der organischen Substanz in Sauerstoffgas ihre Elementarzusammensetzung auszumitteln ¹⁾. Es war dasselbe im Wesentlichen eine Modification des von

1) Diese Annalen, Bd. XXVI S. 508.

Prout erfundenen. Es wurde verschieden beurtheilt. Die bewährtesten Männer in diesem Fache schienen es mit einiger Einschränkung auf gewisse Fälle zu billigen. Nur einer verwarf. Hefs in St. Petersburg scheint der Einzige zu seyn, der sich dieses Verfahrens, und zwar mit gutem Erfolge, bedient, und es zugleich in einigen Theilen verbessert hat, wie ich durch mündliche Mittheilung von ihm erfahren.

Durch meine unlängst (Bd. XXXVIII S. 265, dieser Annalen) beschriebenen Verbrennungsversuche mit dem Aspirator wurde ich veranlaßt, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen, und die Substanz, statt in einem Strome von Sauerstoffgas, in einem solchen von atmosphärischer Luft zu verbrennen. Anfangs legte ich diesen Versuchen keinen besonderen Werth bei, und war vielmehr der Meinung, daß durch diese Abänderung nichts Wesentliches gewonnen würde. Bald aber zeigte sich bei weiterer Ausbildung des in Anwendung gebrachten Apparates, daß derselbe einen hohen Grad von Einfachheit und Sicherheit zu gewähren im Stande sey, und nach einer großen Reihe von Versuchen und Abänderungen glaube ich denselben auf einen solchen Punkt gebracht zu haben, daß er für beinahe alle Fälle Anwendung finden mag. Die Methode könnte gleichsam als eine Verschmelzung der beiden bisher üblichen, nämlich derjenigen durch Verbrennung im Sauerstoffgas und derjenigen mit Kupferoxyd, betrachtet werden. Zur deutlichen Angabe des Verfahrens sehe ich mich genöthigt, sowohl den Apparat in allen seinen einzelnen Theilen zu beschreiben, als auch die Art der Ausführung des Versuches für die verschiedenen Fälle durchzugehen.

Der Apparat besteht aus folgenden Stücken:

- 1) *Der Apparat zur Reinigung der als Verbrennungsmittel dienenden atmosphärischen Luft.* (Fig. 2 Taf. II.)

Eine 10 bis 12 Zoll lange und ungefähr 1 Zoll

weite ¹⁾ Glasröhre durch einen Korkstöpsel mit einer ungefähr $\frac{1}{3}$ Zoll weiten Röhre von gleicher Länge verbunden. Die erstere enthält, locker eingefüllt, ein Gemenge aus gelöschtem und mit ätzender Kalilösung leicht angefeuchtetem Kalk und Moos. Als letzteres dienen am besten ganze Pflänzchen von *Hypnum triquetrum*, durch welche, vermöge ihrer elastischen Beschaffenheit, der Kalk in den Röhren locker und stets dem Gase leicht durchdringlich erhalten wird. Die engere Röhre enthält geschmolzenes und in kleine Stücke zer Schlagenes Chlorcalcium. An dem von der Kalkröhre entfernten Ende derselben ist sie mit einem kurzen Stücke einer angeschmolzenen Barometerröhre versehen, um mittelst eines Korkes bequem in den folgenden Theil des Apparates gepafst werden zu können. Die eingefüllten Substanzen können zu wenigstens sechs Verbrennungsversuchen mit Sicherheit dienen. Alsdann werden sie erneuert.

2) Die Verbrennungs- oder Verdampfungsröhre.

Diese ist nach Umständen von zweierlei Art:

- a) Eine ganz gerade Glasröhre (Fig. 3 Taf. II) von ungefähr 4 Linien inneren Durchmesser, 9 bis 10 Zoll lang, und an dem einen Ende mit einem angeschmolzenen engen Röhrchen von ungefähr 2 Zoll Länge versehen. Dieses letztere ist $\frac{1}{2}$ Zoll weit von seinem Ende zu einem Kügelchen von der Gröfse einer Erbse ausgeblasen.
- b) Eine ähnliche Röhre (Fig. 4 Taf. II), nur mit dem Unterschiede, dafs sie nahe an der Einmündung des engen Röhrchens zu einer 1 Zoll weiten Kugel ausgeblasen ist, welche mit einem Gemenge aus Kupferspähnen und Kupferoxyd gefüllt wird. Das Glas und die Dicke dieser Röhren müssen so gewählt werden, dafs sie beim Glühen auf ei-

1) Alle Maafse sind nach Pariser Maafs bestimmt.

ner Argand'schen Spirituslampe nicht zusammensinken.

3) *Die Röhre zur vollständigen Oxydation der Verbrennungsproducte.*

Diese besteht in einem gewöhnlichen Flintenlaufe (Fig. 5 Taf. II), von welchem der untere (dickere) Theil so weit abgeschnitten ist, daß der Lauf ungefähr eine Länge von 25 Zoll behält. In diesem wird ein Gemenge von Kupferdrehspähnen und Kupferoxyd so eingefüllt, daß es in der Mitte desselben ungefähr eine Länge von 16 Zoll einnimmt, so daß der Flintenlauf an beiden Enden ungefähr $4\frac{1}{2}$ Zoll lang leer bleibt. Man kann, wenn man es nöthig findet, dieses Gemenge durch leichte Pfropfen von Amianth zu beiden Seiten auf der ihm angewiesenen Stelle befestigen. An beiden Enden wird der Flintenlauf mit bleiernen Stöpseln geschlossen. Diese sind so abgedreht, daß sie 1 Zoll lang genau in den Lauf hineinpassen, während der dickere Theil $\frac{1}{2}$ Zoll weit aus demselben hervorragt, und im Durchmesser mit dem äußeren Durchmesser des Flintenlaufes gleich ist. Sie sind, wie es Fig. 6 Taf. II in natürlicher GröÙe zeigt, so durchbohrt, daß der vordere Theil der Verbrennungsröhre (Fig. 3 und 4 Taf. II) bis an die kleine Erweiterung, und diese noch zur Hälfte hineingeschoben werden kann. Die luftdichte Verbindung der Stöpsel mit dem Flintenlaufe und den eingesetzten Glasröhrchen geschieht durch einen Kitt, der aus gleichen Theilen Mennige und Bleiweiß mit Leinölfirnis zu einem beliebigen Teig angeknetet besteht, und so aufgetragen wird, daß er nicht sowohl in die Zwischenräume, als vielmehr über dieselben gelegt wird, wie es in der Figur durch die schwarzen Stellen angedeutet ist. Damit die Bleistöpsel und der Kitt von der Hitze nicht leiden, werden die Enden des Flintenlaufes, zunächst an den Stöpseln, mit $1\frac{1}{2}$ Zoll breiten Streifen Löschpapier vier- bis sechsfach umwickelt. Diese Papierstreifen hängen mit einem Ende in

mit Wasser gefüllte eiserne Schälchen herunter, die sich unmittelbar unter den aus dem Ofen hervorragenden Theilen des Flintenlaufes befinden, so daß durch das von ihnen beständig aufgesogene Wasser, selbst wenn es in dem Papier zum Kochen kommen sollte, die Temperatur der Stöpsel hinreichend niedrig erhalten wird.

Man könnte befürchten, das Eisen des Flintenlaufes möchte seines Kohlengehaltes wegen nachtheilig wirken und einige Unrichtigkeit in die Resultate bringen. Dieses kann jedoch höchstens für die ersten Verbrennungen, zu denen der Apparat dient, der Fall seyn; denn ist einmal die innere Oberfläche der Röhren oxydirt, so findet weiter keine Einwirkung statt. Anfangs wandte ich, durch diese Besorgniß dazu veranlaßt, eine Porcellanröhre an (bei welcher alsdann die Abkühlung an beiden Enden überflüssig ist), erhielt aber nachher mit dem Flintenlaufe vollkommen genaue Resultate.

Der Ofen, in welchem der Flintenlauf erhitzt wird, kann von Backsteinen gebaut, oder, wie ihn Liebig beschreibt, aus Eisenblech verfertigt werden.

4) *Die Absorptions-Apparate.*

a) *Die Chlorcalciumröhre*, Fig. 7 Taf. II. Sie wird mit dem engen Ansatz genau wie die Verbrennungsröhre in den Bleistöpsel am anderen Ende des Flintenlaufes eingesetzt. Die Kugel von ungefähr 1 Zoll Durchmesser, und die Röhren selbst sind mit Chlorcalciumstückchen angefüllt. Sollte man in einzelnen Fällen das erhaltene Wasser besonders auffangen wollen, um es zu untersuchen, so kann man die Kugel von Chlorcalcium leer lassen. Dabei ist aber zu erinnern, daß alsdann das Wasser eine freilich sehr geringe Menge von Kohlensäure zurückhält, welches nicht geschieht, wenn es sogleich in das Chlorcalcium gelangt.

b) *Die Kalkröhre zur Aufnahme der Kohlensäure,*

Fig. 8 Taf. II. Der weitere Raum derselben (*a*) hat 4 Zoll Länge und ungefähr 1 Zoll inneren Durchmesser, der engere (*b*) ist ungefähr 4 Linien weit und 7 Zoll lang. Ersterer ist mit einem Gemenge aus ätzendem, mit Kali angefeuchtetem Kalk und Moos, wie der Luftreinigungsapparat, Fig. 2, letzterer mit Chlorcalcium angefüllt, alles durch ein wenig Baumwolle zu beiden Seiten und bei *c* festgehalten.

Beide Röhren, *a* und *b*, werden mittelst eines durchbohrten und mit einer engen Glasröhre ausgefüllten Korkes (*d*) luftdicht verbunden.

5) *Der Aspirator.*

Seine Einrichtung ist genau die Bd. XXXVIII S. 265 beschriebene. Damit der Gang der Operation und die Stärke des Luftzuges beurtheilt werden könne, steht zwischen ihm und der Kalkröhre eine kleine Wulfsche Flasche (Fig. 9 Taf. II), die eine Mischung aus gleichen Theilen gesättigtem Kalkwasser und reinem Wasser enthält. Diese Flasche hat zwei Zwecke. Sie giebt zu erkennen, ob vielleicht ein Antheil Kohlensäure der Absorption entgangen, da in diesem Falle das Kalkwasser sich trüben würde. Zugleich gewährt sie ein bequemes Mittel, den Luftstrom zu reguliren. Bei den angegebenen Dimensionen und bei einem inneren Durchmesser der in das Kalkwasser eintauchenden Gasröhre von $1\frac{1}{2}$ Linien kann man ohne Nachtheil drei Gasblasen in der Secunde durch das Kalkwasser aufsteigen lassen, welches durch die zweckmäßige Stellung des Hahns am Aspirator leicht erreicht wird. Dafs das Kalkwasser mit reinem Wasser verdünnt wird, hat den Zweck, zu verhüten, dafs nicht durch Verdunstung des Wassers in dem Kalkwasser eine Trübung entsteht. Man wird zwar gewöhnlich finden, dafs nach einiger Zeit eine Spur von Trübung entsteht. Diese hat aber ihren Grund in der zu Anfang mit eingeschlossenen atmosphärischen Luft, wo-

von man sich dadurch überzeugen kann, daß man eine Flasche zur Hälfte mit Kalkwasser füllt, und dieses nach Verschließen derselben mit der darüber befindlichen Luft schüttelt. Eine solche Trübung ist sehr leicht von einer, durch unvollkommene Absorption der Kohlensäure in der Kalkröhre entstehenden zu unterscheiden, und nimmt nach kurzer Zeit nicht mehr zu.

Endlich stellt Fig. 10 Taf. II den Apparat (noch mehr verkleinert) in seiner ganzen Ausdehnung dar. Damit derselbe nicht zu viel Raum einnehme, kann er an einigen Stellen, wie es das Local gestattet, winkelig gebogen seyn, wie es z. B. Fig. 11 Taf. II im Grundriss zeigt, in welcher letzteren Gestalt alle Theile, mit Ausnahme des Aspirators, auf einem Tisch von mäßiger Gröfse, oder auf einem gemauerten Raum unter dem Schornstein aufgestellt werden können.

Die Ausführung der Analyse selbst wird am besten durch Beschreibung derselben an einigen Beispielen mit verschiedenartigen Substanzen deutlich gemacht werden, wobei die immer vorangehenden Vorbereitungen des Austrocknens, Abwägens u. s. w. als bereits beseitigt vorausgesetzt werden.

Um nun zuerst die in dem Kupferoxyd möglicherweise enthaltene Feuchtigkeit und Kohlensäure zu entfernen, bringt man den Flintenlauf zum Glühen, verbindet das eine Ende desselben (ohne Absorptionsröhren) mit dem Aspirator, das andere mit dem Luftreinigungs-Apparate, Fig. 2 Taf. II, und läßt eine Zeit lang trockne Luft hindurchstreichen. Hierauf setzt man die Absorptionsröhren und die Verbrennungsröhren ein, und beginnt die eigentliche Analyse. Es liegt in der Natur der Sache, daß, nach Mafsgabe des Verhaltens der verschiedenen Substanzen bei der Verbrennung, so wie besonders ihres Aggregatzustandes, ihrer Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit u. s. w., die Behandlung einige Verschiedenheiten darbieten muß, daher ich auch die Operation, mit Rück-

sicht

sicht auf Substanzen aus sehr verschiedenen Classen beschreiben will.

1) *Feste Körper, ohne unorganische Beimischung, Zucker, Gummi, Stärkemehl u. s. w.*

Diese werden am besten in Pulverform genommen; doch können auch ohne Nachtheil Krystalle, gröbliche Stücke (wie z. B. Holzspähne u. dergl.), behandelt werden. Man bringt eine genau gewogene Menge des Körpers in die Verbrennungsröhre, Fig. 4 Taf. II, nachdem kurz zuvor das Kupferoxyd in der Kugel derselben ausgeglüht worden, und zwar so, dafs sie beinahe die ganze Länge der Röhre, gleichmäfsig ausgebreitet, einnimmt, etwa von *a* bis *b*, und zu beiden Seiten durch etwas Amianth festgehalten wird. So eingerichtet, wird die Verbrennungsröhre auf die beschriebene Art in den Bleistöpsel eingesetzt, und durch eine Argand'sche Weingeistlampe das Kupferoxyd in der Kugel zum anfangenden Glühen erhitzt. Hierauf wird der Luftstrom vorsichtig angelassen, und mit einer zweiten Lampe der der Kugel zunächst liegende Theil des zu verbrennenden Körpers erhitzt, bis derselbe verkohlt und endlich vollständig verbrannt ist. Alsdann rückt man langsam mit der Lampe weiter, so dafs ein neuer Antheil der Substanz zum Verbrennen kommt, und so wird immer langsam fortschreitend fortgefahren, dafs die ganze Länge in $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ Stunden durchgegangen wird, während welcher Zeit die erste Lampe immer unter der Kugel mit Kupferoxyd stehen bleibt und dieses im schwachen Glühen erhält.

Manche Substanzen verbrennen dabei sogleich vollständig, und die Röhre wird an den erhitzten Stellen sogleich rein; andere entwickeln bei der Einwirkung der Hitze empyreumatische Producte, die sich in der Röhre nach *b* zu begeben und sich als ein brauner Anflug ansetzen. Man bekümmert sich einstweilen nicht weiter

1) Die Beschreibung dieser Lampen folgt unten.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIV.

um dieselben, und fährt mit der Erhitzung fort, bis man zu Ende der Verbrennungsröhre gekommen ist. Als dann fährt man, langsam fortschreitend, mit der Lampe nach *b* zurück, so daß man dieselbe nicht eher weiter schiebt, als bis die Röhre ganz klar geworden. Bei manchen Substanzen ist es eine Abkürzung, die Röhre vor diesem Rückwege eine halbe Wendung um ihre Axe machen zu lassen, so daß der obere Theil, an welchen sich jene empyreumatischen Producte vorzüglich ansetzen, nun den Boden bildet. Bei dieser Operation werden nun diese Producte, so wie das noch sitzen gebliebene Wasser vollständig aus der Röhre entfernt, und erstere bei ihrem Durchgehen durch die Kugel mit Kupferoxyd vollständig in Gase verwandelt, welche nun nach dem Flintenlauf gelangen, um daselbst vollständig oxydirt zu werden. Bei einigen Substanzen könnte zwar die Kugel mit Kupferoxyd weggelassen werden, doch würden die meisten bei bloßer Verbrennung durch die atmosphärische Luft immer noch unvollkommene Verbrennungsproducte liefern, welche nicht mit Sicherheit bis in den Theil des Flintenlaufes geführt werden könnten, der das Kupferoxyd enthält. Bei Anwendung jener Kugel mit Kupferoxyd wird man in dem Röhrchen, welches die Verbrennungsproducte in den Bleistöpsel führt, niemals empyreumatische Anflüge erhalten. Bei solchen Substanzen, welche leicht verbrennen und sich nicht viel aufblähen, kann man auch umgekehrt bei *a* die Verbrennung beginnen und sogleich alle Verbrennungsproducte nach dem Flintenlaufe hin treiben, in welchem Falle man nicht zwei Mal mit der Lampe den Weg zu machen hat.

Ein wesentlicher Umstand ist es, daß während der ganzen Verbrennung der Flintenlauf in guter Rothglühhitze erhalten werde. Geschieht dieses nicht, so erhält man zu wenig Kohlensäure.

Nach vollendeter Verbrennung läßt man noch etwa

5 bis 10 Minuten lang Luft durch den Apparat streichen, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die Absorptionsapparate zu führen, und zugleich das etwa reducirte Kupfer wieder zu oxydiren und für einen folgenden Versuch tauglich zu machen, der unmittelbar darauf vorgenommen werden kann. Das Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd kann zu vielen Versuchen unverändert dienen, da der etwa reducirte Antheil des letzteren theils während der Verbrennung selbst, theils beim Austreiben der Gase am Schlusse jeder Operation wieder oxydirt wird. Doch ist es gut es zuweilen herauszunehmen, und wenn es etwas zusammengebacken seyn sollte, wieder aufzulockern.

Die beiden Absorptionsröhren werden vor dem Versuche einzeln tarirt, und mit ihnen zugleich ein Gewichtstück, welches die muthmaßlich zu erhaltende Menge von Wasser und Kohlensäure etwas übertrifft. Die Taren (auf der andern Wagschale) bestehen in einem kleinen Schälchen von Blech, in welches die nöthige Menge kleiner Metallstückchen gelegt werden. Jede wird mit einer Nummer bezeichnet, welche der auf den Korkstöpseln der Absorptionsröhren befindlichen entspricht. Während des Versuches werden diese Stöpsel in einem Glase verwahrt. Es ist klar, daß die erhaltenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure bestimmt werden, indem man die Absorptionsröhren mit den ihnen entsprechenden Taren auf die Wage bringt, das mit denselben tarirte Gewichtstück aber durch die erforderlichen kleineren Gewichte ersetzt und diese von jenem subtrahirt.

Stellt man mehrere Versuche unmittelbar nach einander an, welches eine große Zeitersparniß gewährt, so werden eine hinreichende Anzahl von Verbrennungsröhren zum Voraus zurecht gemacht und tarirt.

2) *Feste Körper, die unorganische Substanzen enthalten.*

Die am häufigsten vorkommenden Verbindungen die-

ser Art sind solche mit Bleioxyd oder Silberoxyd. Sie werden ganz eben so behandelt, wie die der vorigen Klasse, und verbrennen in der Regel sehr leicht. Bei den Bleioxydverbindungen bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und einer grauen Substanz zurück, die man leicht für unverbrannte Kohlentheilchen halten könnte. Nimmt man sie aber aus der Röhre heraus und löst man das Bleioxyd mit Essigsäure auf, so findet man, daß diese graue Einmischung nur metallisches Blei ist, welches sich in verdünnter Salpetersäure ohne Rückstand auflöst. So habe ich es wenigstens bei der Verbrennung von weinsaurem, citronensaurem, ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyd gefunden. Da jedoch der Fall wohl möglich wäre, daß bei andern ähnlichen Verbindungen etwas unverbrannte Kohle zurückbleiben könnte, so wird es immerhin anzurathen seyn, sich davon durch die angegebene Behandlung des Bleirückstandes zu versichern.

Noch weit leichter geschieht die Verbrennung bei Anwendung von Silberoxyd-Verbindungen, welche nur metallisches Silber zurücklassen.

Kalkverbindungen habe ich keine versucht. Sie möchten sich nicht gut eignen, weil es unmöglich wäre, sowohl die Kohlensäure gänzlich auszutreiben, als auch so viel mit dem Kalk verbunden zurückzubehalten, um dieselbe als kohlensauen Kalk in Rechnung zu bringen.

Kali- und Natron-Verbindungen eignen sich im Allgemeinen ebenfalls nicht sehr gut, indem sie meistens schmelzen und alsdann leicht ein Antheil Kohle durch das geschmolzene Salz vor der Einwirkung der Luft geschützt wird. Zuweilen kann man dieses verhindern, wenn man sie mit ihrem doppelten Volumen mäßig feinen Quarzpulvers mengt. In solchen Fällen thut man am besten, durch eine vorläufige Verbrennung einer ungewogenen Probe der Substanz mit oder ohne diesen Zusatz die Art aufzusuchen, wie dieselbe sich vollständig verbrennen läßt.

Das nämliche gilt von Verbindungen organischer Substanzen mit Salzen.

3) *Fette Oele.*

In die Verbrennungsröhre (Fig. 3 Taf. II) bringt man von *a* bis *b* so viel mässig feines (von Kalk durch Auswaschen mit Salzsäure gereinigtes) Quarzpulver, dafs der Boden der Röhre gut damit bedeckt sey. Das Oel wird in der Pipette, Fig. 12 Taf. II, deren Kugel ungefähr $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser hat, tarirt. Um es hineinzubringen, erwärmt man die Kugel, und läfst sie, mit der Spitze in Oel eingetaucht, wieder kalt werden, nach der Art, wie man Thermometer zu füllen pflegt. Man sucht dabei nur ungefähr so viel Oel hineinzubringen, als man für die Analyse zu verwenden gedenkt, z. B. 1 Grm. Nachdem die Pipette mit dem darin befindlichen Oel genau tarirt ist, führt man sie mit der Spitze so in die Verbrennungsröhre, dafs, beim Erwärmen der Kugel mit der Hand oder mit einer kleinen Lampe, eine hinreichende Menge Oel ausfließt und sogleich von dem Quarzpulver aufgesogen wird. Alsdann bringt man die Pipette auf die Wage zurück, und bestimmt die zum Versuche genommene Menge von Oel.

Die Verbrennung geschieht nun, ganz so wie die der festen Körper, durch Erhitzen des mit Oel befeuchteten Quarzpulvers, bis dasselbe wieder ganz rein und weifs geworden.

4) *Festere Fettarten, Wachs, Harze u. s. w.*

Man bringt sie, in kleinen Stückchen abgewogen, in die Verbrennungsröhre, schmilzt sie in derselben durch gelindes Erwärmen so an, dafs sie die Länge der Röhre von *a* bis *b* gleichmässig einnehmen, und läfst sie nun bei wagrechter Lage der Röhre erstarren. Alsdann bringt man so viel Quarzpulver hinein, dafs das Fett davon gut bedeckt ist, und leitet die Verbrennung, wie oben angegeben wurde.

Die Anwendung des Quarzpulvers hat, wie man

leicht einsehen wird, den Zweck zu verhindern, daß, bei nicht genau horizontaler Lage der Röhre, während der Arbeit das Fett nach einer Seite hinabfließe.

5) *Flüchtige Substanzen.*

Sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie Kamphor, Bernsteinsäure, Gallussäure, so behandelt man sie wie die festen Körper im Allgemeinen. Diejenigen, welche beim Erhitzen schmelzen, thut man immer besser mit Quarzpulver zu mengen.

Zuweilen entstehen bei solchen Substanzen kleine Detonationen, wie z. B. bei der Indigsäure. Sie sind aber meistens ganz ungefährlich und haben keinen Einfluß auf das Resultat, doch hat man sie möglichst zu vermeiden, was in der Regel durch sorgfältige Beaufsichtigung der Verbrennung wohl gelingt.

Sind die Substanzen flüssig und sehr flüchtig zugleich, wie z. B. Alkohol, Aether u. s. w., so nimmt man, statt der Verbrennungsröhre Fig. 4 Taf. II, die Verdunstungsröhre Fig. 3 Taf. II (welche kein Kupferoxyd enthält). Man wiegt die zu verbrennende Flüssigkeit, indem man sie in einem kleinen, zu beiden Seiten offenen Glasröhrchen, welches gut ausgetrocknetes Löschpapier oder Baumwolle enthält, von diesem aufgesaugt, tarirt, alsdann dieses Röhrchen schnell in die Verdunstungsröhre einschiebt, und, nach Ansetzen des Luftreinigungs-Apparates, den Versuch sogleich beginnt. Nach Beendigung desselben wird die verbrannte Substanz durch den Gewichtsverlust des Röhrchens bestimmt.

Bei solchen Substanzen ist die Kugel mit Kupferoxyd überflüssig, da sie von dem Luftzuge sogleich in den Flintenlauf geführt werden. Auch hat man dabei keine Erhitzung der Substanz nöthig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Luftstrom hinreichend schnell verdampft.

In manchen Fällen kann auch die Verdunstungsröhre

selbst mit lockerer Baumwolle angefüllt, und diese mit der zu verbrennenden Flüssigkeit befeuchtet werden.

Flüchtige Oele erfordern eine andere Behandlung. Manche derselben nehmen nämlich, während ein Antheil davon verdunstet, aus der durchströmenden Luft Sauerstoff auf, und gehen dadurch in Harze über, welche nicht verdampfen. Sie müssen daher genau wie die fetten Oele behandelt werden.

Sollten, auſser den hier angeführten Fällen, noch besondere vorkommen, so wird es nach den gegebenen Beispielen nicht schwer seyn, die geeignete Methode zu ihrer Zerlegung aufzufinden. Man könnte vielleicht glauben, daß die stickstoffhaltigen Körper nicht auf diese Art analysirt werden könnten. Manche Chemiker haben bei solchen die Bildung von Stickstoffoxyd beobachtet. Ich habe bei einigen, die ich in meinem Apparate verbrannte, dieses nicht bemerkt. Immerhin könnte man, wie dieses gewöhnlich angerathen wird, in dem Flintenlauf eine gute Quantität metallischer Kupferspähe anbringen. Es versteht sich von selbst, daß der Stickstoffgehalt durch einen besonderen Versuch nach einer der bisher üblichen Methoden zu bestimmen übrig bleibt.

Die Vortheile der hier beschriebenen analytischen Methode scheinen mir in Folgendem zusammengefaßt werden zu können:

Sie ist einfach und sicher. Ist auch der Apparat aus vielen Theilen zusammengesetzt und nimmt er einigen Raum ein, so ist zu bemerken, daß alle diese Theile sehr leicht anzufertigen und zusammenzupassen sind; die Verbindungsstücke, aus Kork oder Kautschuck fallen da, wo sie einigen Irrthum veranlassen könnten, ganz weg; die Verbrennungsröhre ist klein und bequem, und kann zu einer unbestimmten Anzahl von Versuchen dienen;

der eiserne Flintenlauf ersetzt auf eine sichere und immerwährende Art die oft kostbaren und nicht überall zu habenden harten Glasröhren. Ist der Apparat einmal aufgestellt und der Flintenlauf glühend, so können ohne Zeitverlust viele Versuche nach einander angestellt werden. Fünf Minuten sind vollkommen hinreichend, um zwischen zwei Operationen die Röhren zu wechseln, und da jede Verbrennung selten mehr als $\frac{3}{4}$ Stunden dauert, so können davon in einem Tage leicht 6 bis 8 ausgeführt werden. Die hygroskopische Eigenschaft des Kupferoxydes und der zu verbrennenden Substanz kommt in keinen Betracht. Die Verbrennung kann genau beaufsichtigt und regulirt werden, und endlich ist es leicht größere Quantitäten von Substanz als bei den bisherigen Verfahrungsarten anzuwenden. Da nämlich bei den oben angegebenen Dimensionen der Absorptionsröhren die für die Aufnahme der Kohlensäure bestimmte leicht $2\frac{1}{2}$ bis 3 Grammen davon aufnehmen kann, so darf man unbesorgt 1 Gramm Substanz zur Verbrennung nehmen.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch an diejenigen, welche die hier beschriebene Methode versuchen möchten, die Bitte, die angegebenen Dimensionen und Manipulationen *genau* zu befolgen, indem ich sonst für das Resultat nicht gut stehen kann, diejenigen aber, welche es nicht über sich gewinnen können, einen solchen Versuch zu machen, bitte ich, kein Urtheil darüber abzugeben.

Argand'sche Weingeistlampe, Fig. 13 Taf. II.

Kaum darf man es noch wagen eine solche zu beschreiben, da wir davon zu Dutzenden besitzen. Die gegenwärtig allgemein üblichen sind jedoch so eingerichtet, daß sie zum Gebrauche für die oben beschriebene Elementaranalyse nicht geschickt sind. Deshalb mag die hier zu beschreibende, die übrigens für alle übrigen Anwendungen paßt, wohl empfohlen werden. Sie ist nach

dem vor vielen Jahren zuerst von Fuchs eingeführten Princip der Trennung des Brenners von dem Weingeistbehälter durch eine etwas lange Zwischenröhre construiert.

Man schneidet von einer Flasche, von ungefähr 8 Unzen Inhalt, den Boden so ab, daß die Flasche (den Hals ungerechnet) eine Höhe von ungefähr $2\frac{1}{4}$ Zoll behält. So zugerichtet, stellt man sie in eine, aus Messingblech verfertigte Kapsel, welche sie, wie ein umgekehrter Deckel einer Schachtel, aufnimmt und nun den Boden der Flasche bildet. An einer Stelle geht von dieser Kapsel eine etwa 3 bis $3\frac{1}{2}$ Zoll lange Seitenröhre aus, welche zu dem Brenner führt, wozu ein solcher genommen wird, wie man sie fabrikmäsig verfertigt, und daher immer vorrätbig findet. An der, diesem Seitenarm entgegengesetzten Seite der Messingkapsel trägt dieselbe eine Hülse, die sich an einem, auf einem schweren Fusse senkrecht aufgestellten eisernen Stabe auf- und abschieben läßt. Um die Lampe an diesem Stabe zu befestigen, befindet sich unter derselben ein durchbohrter hölzerner Zapfen mit einer Stellschraube, der ebenfalls an dem eisernen Stabe auf- und niedergeschoben werden kann, auf welchem die Lampe so sitzt, daß, nachdem die Stellschraube fest gemacht ist, die Lampe in jeder Richtung an dem Stabe gedreht werden kann. Es ist nicht zweckmäsig, die Stellschraube an der Hülse, mittelst welcher die Lampe am Stabe auf- und niedergeschoben wird, anzubringen, indem hiedurch die Möglichkeit eines schnellen Drehens während des Versuches erschwert würde. Die Flasche wird in die messingene Kapsel mit dem oben angegebenen Kitt, aus Mennige, Bleiweiß und Leinölfirnis, befestigt. Man muß diesen während wenigstens 14 Tagen fest werden lassen, bevor man die Lampe mit Weingeist füllt. Den Brenner versieht man mit einem kurzen Schornstein von Schwarzblech, der mittelst eines Charniers aufgesetzt oder zurückgeschlagen werden kann.

Man wird leicht einsehen, daß diese Lampe den Vorthail der Einfachheit und Beweglichkeit, und des Anbringens der Flamme unter jedem Apparat, da wo die gewöhnlichen, ihrer Gestalt wegen, nicht gebraucht werden können, mit demjenigen verbindet, daß man stets hineinsehen kann, um den Stand des Weingeistes zu kennen. Ich bediene mich derselben seit mehreren Jahren zu allen Arbeiten.

Man könnte, um das Ausströmen des Weingeistes aus dem Behälter in dem Brenner zu reguliren, in dem die Flasche verschließenden Kork eine Mariotte'sche Röhre anbringen. Ich hatte dieses anfangs gethan, fand es aber bald ganz unnöthig. Wenn die Lampe nicht gebraucht wird, so schraubt man den Docht herunter, und setzt auf die Brenner-Oeffnung einen kleinen Dekkel, welcher in der Mitte einen Zapfen hat, der $\frac{1}{2}$ Zoll tief in den Luftcanal des Brenners hinuntergeht und denselben ausfüllt. Die Vorrichtung zum Herauf- und Herunterschrauben des Dochtes ist auf der Figur, zur Vermeidung von Undeutlichkeit, weggelassen.

Vorrichtung zum Austrocknen der organischen Körper.

Wahrscheinlich bedient man sich jetzt ziemlich allgemein der von Liebig angegebenen Austrocknungsmethode im Luftzuge. Dieselbe ist auch in der That vollkommen zweckmäfsig, und läßt wenig zu wünschen übrig. Nur bei solchen Substanzen, die in der Wärme leicht zusammenbacken oder gar schmelzen, ist sie unbequem, indem es nachher schwierig, oft sogar unmöglich ist, sie aus der gebogenen Glasröhre herauszunehmen. In vielen Fällen kann man sich mit Vorthail des folgenden Apparates bedienen.

Fig. 13 Taf. II ist ein Glaskolben mit $1\frac{1}{2}$ Zoll weiter Oeffnung ¹⁾. Auf dem Boden desselben breitet man den zu trocknenden Körper aus, und hängt über densel-

1) Man findet deren in jeder Glashandlung.

ben ein bleiernes Schälchen, worin geschmolzenes Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure befindlich ist, auf. Dieses Schälchen ist nämlich durch drei zusammenlaufende dünne Messingdrähte an den Korkstöpsel mittelst eines, durch dessen Mitte gesteckten, hakenförmig gebogenen Drahtes befestigt.

So vorgerichtet, stellt man entweder das Glas auf einen geheizten Stubenofen oder auf das Sandbad, oder hängt es auf ähnliche Art, wie das in demselben befindliche Bleischälchen, in einem Bade von Chlorzink auf, dessen Temperatur mittelst eines eingesenkten Thermometers regulirt wird.

XI. Ueber die Zeichnung der Krystallformen; von Carl Friedrich Naumann.

In meinem Lehrbuche der Krystallographie (Theil II S. 390 ff.) habe ich auch die Lehre von der *Zeichnung* der Krystallformen behandelt, und mich dabei statt der orthographischen einer *klinographischen* Projection bedient, welche jedoch, bei denen zu Grunde gelegten Elementen, in ihren Resultaten von einer orthographischen Projection *so wenig* abweicht, dafs der Unterschied in den Bildern selbst kaum wahrnehmbar wird. Indessen machte mein Freund Gustav Rose mir schon früher bemerklich, dafs der durchgängige Gebrauch der *orthographischen* Projection doch wohl zweckmäßiger seyn möchte, und ich habe mich später von der Richtigkeit dieser Bemerkung überzeugt, ohne jedoch deshalb eine Unrichtigkeit in der vorgeschlagenen klinographischen Methode finden zu können.

Die grofse Bequemlichkeit, welche die orthographische Projection für die theoretische Begründung wie für

die practische Ausführung der Zeichnungen gewähren muß, ist wohl nicht zu verkennen. Denn, wenn die Projectionsfläche von den Gesichtslinien immer rechtwinklich getroffen wird, so stehen beide in einem so einfachen Verhältnisse der gegenseitigen Abhängigkeit, daß nur die Lage der Projectionsfläche gegeben zu seyn braucht, um das Problem der Zeichnung in seiner grössten Allgemeinheit auflösen zu können.

Da es ganz gleichgültig ist, durch *welchen* Punkt die Projectionsfläche gelegt wird, sobald nur ihre *Lage* zu den Elementen des Axensystemes *dieselbe* bleibt, so wollen wir sie durch den *Mittelpunkt* des Axensystems, oder, was dasselbe ist, durch den Mittelpunkt der zu zeichnenden Krystallform legen. Ihre Gleichung ist daher allgemein:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0,$$

wenn wir in die drei auf einander rechtwinklichen Axen der (orthometrisch vorausgesetzten) Krystallform als Axen der x , y und z bezeichnen, wobei wir annehmen wollen, daß die Axe der x vertical sey, und die Axe der z ungefähr die Richtung auf den Beobachter habe.

Nach der analytisch-geometrischen Methode kann die ganze Aufgabe füglich auf eine bloße *Transformation* der Coordinaten zurückgeführt werden. Zu dem Ende hat man nur nöthig die Projectionsfläche selbst als die Coordinatebene (XY) eines neu einzuführenden Axensystems der X , Y und Z zu betrachten, welches mit dem gegebenen Axensysteme denselben Anfangspunkt gemein hat, und wie dieses rechtwinklich ist. Wählen wir nun die Durchschnittslinie der Projectionsfläche mit der horizontalen Coordinatebene (yz) zur Axe der Y , so wird die auf ihr in der Projectionsfläche rechtwinklige Linie das Bild der Axe der x enthalten müssen, und daher auch in dem neuen Axensysteme als Axe der X zu bezeichnen seyn. Die durch den Mittelpunkt gehende

Normale der Projectionsfläche endlich würde die Axe der Z bilden. Weil ihr aber die Gesichtslinien sämmtlich parallel sind, so lassen sich auch die Coordinaten Z bei den folgenden Betrachtungen gänzlich vernachlässigen, indem sie nur dann eine Berücksichtigung erfordern würden, wenn, ausserdem, zunächst in der Projectionsfläche (oder der Coordinatebene (XY)) verlangten Bilde, auch noch eine der beiden Projectionen in der Coordinatebene (XZ) oder (YZ) dargestellt werden sollte.

Das Bild oder die Projection einer Krystallform ist allemal gefunden, sobald die Projectionen ihrer *Eckpunkte* bestimmt wurden; wenigstens hat die *Theorie* ihre Aufgabe gelöst, wenn sie bis *dahin* den Weg angegeben, weil die weitere Ausführung lediglich auf ein mechanisches Zusammenziehen der gefundenen Punkte hinausläuft. Die Projection eines jeden Eckpunktes aber muß in der Projectionsfläche selbst von zweien Coordinaten abhängig gemacht werden, welche auf die, durch den Mittelpunkt der Zeichnung gelegte Verticale und Horizontale, als auf die *Fundamentallinien* derselben bezogen werden; diess sind aber die beiden, vorhin als Axen der X und Y bezeichneten Linien. Während also an der Krystallform selbst irgend ein Eckpunkt durch die Coordinaten x , y und z bestimmt wird, so wird er dagegen in der Projectionsfläche durch die Coordinaten X und Y , und ausserdem noch durch eine dritte Coordinate Z bestimmt, welche die durch ihn gehende Gesichtslinie ist, und gewöhnlich ganz vernachlässigt werden kann.

Demnach handelt es sich lediglich darum, für irgend einen, durch seine krystallographischen Coordinaten x , y und z gegebenen Eckpunkt die neuen oder ikonographischen Coordinaten X , Y und Z zu finden; oder, was dasselbe ist, diese *letzteren* Coordinaten als Functionen der *ersteren* auszudrücken. Die solchergestalt gefundenen Werthe von X und Y bestimmen ohne Weiteres den Ort des Punktes im Bilde, wie solcher von den beiden Fundamental-Linien des Bildes, d. h. von den beiden

im Mittelpunkte desselben sich rechtwinklich kreuzenden Linien abhängig ist, deren eine die Verticale, die andere die Horizontale darstellt.

Nun finden bekanntlich zwischen den Coordinaten x , y und z , X , Y und Z der beiden rechtwinklichen Axensysteme folgende Relationen statt:

$$X = x \cos(xX) + y \cos(yX) + z \cos(zX)$$

$$Y = x \cos(xY) + y \cos(yY) + z \cos(zY)$$

$$Z = x \cos(xZ) + y \cos(yZ) + z \cos(zZ),$$

wenn (xX) den Neigungswinkel der Axen der x und X , (yX) den Neigungswinkel der Axen der y und X bedeutet, u. s. w.

Die Gleichungen der Axen der X , Y und Z in Bezug auf die krystallographischen Axen bestimmen sich, wie folgt.

Die Axe der Y ist die Intersection der Coordinatenebene (yz) mit der Projectionsfläche, deren Gleichung

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0; \text{ folglich werden ihre Gleichungen:}$$

$$x=0 \text{ und } \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0.$$

Die Axe der X fällt einerseits in die Projectionsfläche, andererseits in diejenige Normalebene derselben, welche durch die Axe der x geht; ihre Gleichungen werden daher:

$$\frac{y}{c} - \frac{z}{b} = 0, \text{ und } \frac{x}{a(b^2 + c^2)} + \frac{y}{bc^2} = 0.$$

Die Axe der Z endlich ist die Normale der Projectionsfläche durch den Mittelpunkt, und wird demnach durch die Gleichungen:

$$\frac{x}{b} - \frac{y}{a} = 0, \text{ und } \frac{y}{c} - \frac{z}{b} = 0$$

bestimmt. Setzen wir also der Kürze wegen:

$\sqrt{a^2 b^2 + c^2 a^2 + b^2 c^2} = M$ und $\sqrt{b^2 + c^2} = N$,
so bestimmen sich die Cosinus der Winkel (xX) , (yX)
u. s. w. folgendermaßen:

$$\cos(xX) = \frac{aN}{M}, \cos(yX) = -\frac{bc^2}{MN}, \cos(zX) = -\frac{b^2c}{MN},$$

$$\cos(xY) = 0, \cos(yY) = \frac{b}{N}, \cos(zY) = -\frac{c}{N},$$

$$\cos(Zx) = \frac{bc}{M}, \cos(yZ) = \frac{ac}{M}, \cos(zZ) = \frac{ab}{M}.$$

Substituirt man diese Werthe in die obigen Ausdrücke von X , Y und Z , so findet man:

$$X = \frac{(b^2 + c^2)x - bc^2y - b^2cz}{MN}$$

$$Y = \frac{by - cz}{N}$$

$$Z = \frac{bcx + cay + abz}{N}.$$

In den beiden Werthen von X und Y sind nun die ikonographischen oder Projections-Coordinaten für die Einzeichnung irgend eines beliebigen Punktes gefunden, und man könnte sich derselben bedienen, um die sämtlichen Eckpunkte einer gegebenen Krystallform zu entwerfen. Eine solche durchgängige Benutzung dieser Coordinaten für die Entwerfung *aller* Eckpunkte würde jedoch in der Ausführung wenig Bequemlichkeit gewähren. Man wird immer leichter und sicherer zum Ziele gelangen, wenn man nur *gewisse* Punkte, nämlich die Endpunkte der *krystallographischen Axen* nach ihren Coordinaten entwirft, für die Einzeichnung der übrigen Punkte aber die, in dem Wesen der Krystallform begründeten *Symmetrie-Verhältnisse* auf eine zweckmäßige Weise benutzt.

Durch die Auffindung der vorstehenden Werthe von X und Y hat die Theorie geleistet, was ihrerseits für die orthographische Projection der Krystallbilder zu leisten war. Wir wissen nun, dafs, wenn die Projectionsfläche die positiven Halbaxen der gegebenen orthometrischen Krystallform in den Entfernungen a , b und c vom

Mittelpunkte schneidet, dann die zur Entwerfung irgend eines, durch die Coordinaten x , y und z bestimmten Punktes der Krystallform erforderlichen Projections-Coordinaten X und Y die Werthe:

$$X = \frac{a(b^2 + c^2)x - bc^2y - b^2cz}{MN}$$

und
$$Y = \frac{by - cz}{N}$$

haben. Wir dürfen nur noch von diesen Werthen einen angemessenen Gebrauch machen, um auf eine einfache und bequeme Regel zur Entwerfung der Krystallbilder zu gelangen.

Für die sämtlichen Gestalten des tesseralen, des tetragonalen und des rhombischen Systemes handelt es sich zunächst darum, die drei Hauptaxen des Octaëders, also ein System von *dreien*, auf einander *rechtwinklichen* und unter einander *gleichen* Linien richtig zu entwerfen; denn alle übrigen Constructionen lassen sich sehr leicht von der Projection dieses Axensystemes abhängig machen.

Indem wir nun die halbe Hauptaxe des Octaëders $=1$ setzen, so erhalten wir folgende krystallographischen Coordinaten ihrer Endpunkte:

für den oberen Endpunkt A der aufrechten Axe:

$$x=1, y=0, z=0,$$

für den rechten Endpunkt B der seitlichen Axe:

$$x=0, y=1, z=0,$$

und für den vorderen Endpunkt C der dritten Axe:

$$x=0, y=0, z=1.$$

Setzen wir nun successiv diese Werthe in die oben stehenden Ausdrücke von X und Y , so finden wir die Projections-Coordinaten der drei Punkte A , B und C wie folgt:

für

$$\text{für Punkt } A: X = \frac{a(b^2 + c^2)}{MN}, Y = 0$$

$$\text{für Punkt } B: X' = -\frac{bc^2}{MN}, Y' = \frac{b}{N}$$

$$\text{für Punkt } C: X'' = -\frac{b^2 c}{MN}, Y'' = \frac{c}{N}.$$

Diese Coordinaten bilden die Grundlage für die Entwerfung des tesseraleen Axensystems, und folglich für die Zeichnung nicht nur aller tesseraleen, sondern auch aller tetragonalen und rhombischen Gestalten.

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde die Lage der Projectionsfläche als gegeben vorausgesetzt, und aus ihr die Gröfse und das Verhältniß der Coordinaten X und Y abgeleitet. Im Folgenden werden wir nun aber den entgegengesetzten Weg einschlagen. Um nämlich eine leichte, einfache und sichere, und daher *wirklich practische* Regel zur Ausführung der Fundamental-Construction zu gewinnen, dazu wird die Voraussetzung erfordert, daß die Projections-Coordinaten wenigstens zweier der Punkte A , B und C in einem *einfachen* Verhältnisse zu einander stehen. Nun bestehen für die Punkte B und C schon sehr einfache Verhältnisse, indem sich ihre Coordinaten X wie $c : b$, ihre Coordinaten Y wie $b : c$ verhalten. Setzen wir also (wie dieses wohl meistentheils der Fall seyn wird), daß $b > c$ genommen werde, so wird auch $Y' > Y''$, und die *Breite* des ganzen Bildes durch den doppelten Werth der Coordinate Y' bestimmt werden.

Wir wollen nun annehmen, die *Breite* des Bildes, oder die Gröfse der Coordinate Y' sey uns gegeben, und zwar:

$$Y' = \beta;$$

ferner sey Y'' irgend ein Submultiplum von Y' , und X'' irgend ein Submultiplum von Y'' , so daß:

$$Y' = r Y'' \text{ und } Y'' = s X'';$$

dann lassen sich alle Projections-Coordinationen als Functionen von β , r und s ausdrücken; es wird nämlich zuvörderst:

$$M = sc^2 r^2, \quad N = c\sqrt{r^2 + 1},$$

und ferner:

$$X = \sqrt{1 - \frac{1}{r^2 s^2}}, \quad Y = 0,$$

$$X' = \frac{\beta}{r^2 s}, \quad Y' = \beta,$$

$$X'' = \frac{\beta}{rs}, \quad Y'' = \frac{\beta}{r},$$

endlich aber:

$$a : b : c = \frac{r\sqrt{r^2 s^2 - 1}}{\sqrt{r^2 + 1}} : r : 1.$$

Auf die zweckmäßige Wahl von r und s kommt nun Alles an; wie aber auch die Werthe derselben gewählt werden mögen, immer bleibt, sobald nur r eine ganze Zahl ist, die allgemeine Regel zur Ausführung der Projection folgende:

Aufgabe. Das tesserale Axensystem für die gegebene Breite des Bildes und für gegebene Werthe von r und s zu construiren.

Auflösung. Man ziehe zwei, sich rechtwinklich schneidende Linien, Fig. 1 Taf. II, deren eine die Verticale, die andere die Horizontale durch den Mittelpunkt der Zeichnung darstellt. In die Horizontale trage man beiderseits vom Mittelpunkte M aus die Länge $MH = MZ = \beta$ ein, theile hierauf die HZ in 2 gleiche Theile, lege durch ihre End- und ihre beiden mittelsten Theilpunkte Hilfs-Verticalen, und trage in die äußerste Verticale linker Hand abwärts von H die Länge $\frac{1}{s}\beta$, wodurch sich ein Punkt R bestimmt. Man ziehe nun die RM und verlängere sie jenseits M , so ist ihr, zwischen den beiden mittleren Hilfs-Verticalen enthaltener Theil CC

die Projection der einen (vorderen) horizontalen Hauptaxe. — Hierauf ziehe man durch C die Horizontale CS , und dann die SM , so bestimmt sich der Punkt T in der einen Verticalen; durch ihn lege man die Horizontale TB , ziehe aus B die BM und verlängere solche jenseits M , so ist ihr zwischen den beiden äußersten Verticalen enthaltener Theil BB' die Projection der andern (seitlichen) horizontalen Hauptaxe. — Endlich trage man in die äußerste Verticale, rechter Hand von Z aus, ab- oder aufwärts *einen* der Theile, in welche die HZ getheilt worden, verbinde den dadurch bestimmten Punkt Q mit M , so ist MQ die *wirkliche* Länge der halben verticalen Hauptaxe, oder die wirkliche Länge der, der ganzen Construction zu Grunde liegenden *Einheit*, dafern nämlich die halbe Hauptaxe des Octaëders $=1$ gesetzt wird. Die im Bilde *scheinbare* Länge dieser halben verticalen Hauptaxe ist aber nach dem Obigen:

$$X = \sqrt{1 - \frac{1}{r^2 s^2}}.$$

Um also diese Länge zu erhalten, beschreibe man über MQ einen Halbkreis, nehme $QV = \frac{1}{rs} \times MQ$, und beschreibe damit von Q aus einen Bogen VX , so wird:

$$MX = MQ \sqrt{1 - \frac{1}{r^2 s^2}}$$

und folglich MX die gesuchte scheinbare Länge; macht man also $MA = MA' = MX$, so ist AA' die richtige Projection der verticalen Hauptaxe.

Was nun die Werthe von r und s betrifft, so scheint es am vortheilhaftesten

$$r=3 \text{ und } s=2$$

zu wählen; doch kann man auch $s=3$ nehmen, in welchem Falle sich die Construction etwas vereinfacht.

Die Gleichung der Projectioosfläche aber wird:

für $r=3$ und $s=3$:

$$\frac{x}{6\sqrt{2}} + \frac{y}{3} + z = 0$$

für $r=3$ und $s=2$ dagegen:

$$\frac{x}{3\sqrt{3,5}} + \frac{y}{3} + z = 0.$$

Es läßt sich die Lage der Projectionsfläche, oder, was dasselbe ist, die Stellung des Krystalles gegen das Auge des Beobachters auch in *der* Weise bestimmen, daß man von der normalen Stellung des Axensystemes ausgeht, bei welcher eine der horizontalen Hauptaxen durch das Auge geht. Man drehe nun, bei unbeweglichem Auge, das Axensystem um seine verticale Axe durch einen Winkel δ , welchen ich den Declinationswinkel des Axensystemes nennen will; hierauf erhebe man das Auge über die horizontale Coordinatebene so weit, daß die, nach dem Mittelpunkte gezogene Gesichtslinie mit dieser Ebene einen Winkel ε bildet, welcher der Elevationswinkel des Auges heißen mag; dann wird:

$$\text{tang } \delta = \frac{1}{r}, \quad \sin \varepsilon = \frac{1}{rs}.$$

Auf welche Weise von dem Bilde des octaëdrischen Axensystemes Gebrauch zu machen ist, wenn das Axensystem irgend einer Krystallform aus einem der drei *klinödrischen* Krystallsysteme gezeichnet werden soll, darüber ist das Nöthige in meinem Lehrbuche der Krystallographie gesagt worden.

Wenn aber die zu entwerfende Gestalt eine *tetrametrische* oder *hexagonale* Gestalt ist, so muß man zuvörderst das hexagonale Axensystem in der Voraussetzung zeichnen, daß die Hauptaxe der Nebenaxe gleich sey, und folglich jede Halbaxe die Größe 1 habe.

Da sich nun die drei Nebenaxen unter Winkeln von 60° schneiden, so behalte man die im Octaëder ge-

gebenen beiden Axen der x und y bei, führe aber statt der früheren Axe der z zwei neue Axen der z und der u ein, deren Lage sich folgendermassen bestimmt. Die neue Axe der z fällt in den Quadranten der $+y$ und $+z$, und ist gegen die alte Axe der z unter 30° geneigt; die Axe der u fällt in den Quadranten der $-y$ und $+z$, und ist gleichfalls gegen die Axe der z unter 30° geneigt. Da nun diese beiden neuen Axen eben so wie die Axen der x und y den Werth 1 haben sollten, so erhalten die Coordinaten ihrer Endpunkte im octaëdrischen Axensysteme folgende Werthe:

Endpunkt der neuen Axe der z , oder Punkt C in Fig. 2 Taf. II:

$$x=0, y=\frac{1}{2}, z=\sqrt{\frac{3}{4}};$$

Endpunkt der Axe der u , oder Punkt D in Fig 2 Taf. II:

$$x=0, y=-\frac{1}{2}, z=\sqrt{\frac{3}{4}};$$

während die Endpunkte A und B der Axen x und y durch *dieselben* Coordinaten bestimmt werden, wie vorher.

Setzt man nun diese Werthe in die obigen Ausdrücke für X und Y , so erhält man die Projections-Coordinaten:

$$\text{für Punkt } A, X = \frac{a(b^2 + c^2)}{MN}, Y = 0$$

$$- \quad B, X = -\frac{bc^2}{MN}, Y' = \frac{b}{N}$$

$$- \quad C, X'' = -\frac{bc^2 + b^2 c \sqrt{3}}{2MN}, Y'' = -\frac{b - c \sqrt{3}}{2N}$$

$$- \quad D, X''' = -\frac{b^2 c \sqrt{3} - bc^2}{2MN}, Y''' = -\frac{b + c \sqrt{3}}{2N}$$

Auch hier ist es nun vorthailhaft, die Construction von gewissen einfachen Verhältnissen einiger dieser Coordinaten abhängig zu machen. Es sey also $Y'' : Y''' = 1 : r$, dann wird:

$$b = \frac{r+1}{r-1} c \sqrt{3} \text{ und}$$

$$Y' : Y'' : Y''' = r+1 : 1 : r$$

$$X' : X'' : X''' = r-1 : r+1 : r+2.$$

Einer der am meisten zu empfehlenden Werthe von r ist $=2$; aus ihm folgt:

$$Y' = \sqrt{\frac{27}{28}} \text{ und } b = 3c\sqrt{3},$$

$$Y' : Y'' : Y''' = 3 : 1 : 2$$

$$X' : X'' : X''' = 1 : 5 : 4.$$

Die *Breite* des Bildes wird aber offenbar $=2Y'$; ist uns daher die *halbe Breite* mit dem Werthe β gegeben, so wird:

$$\beta = \sqrt{\frac{27}{28}}.$$

und folglich die, der Construction zu Grunde liegende Einheit:

$$1 = \beta\sqrt{1 + \frac{1}{27}}.$$

Ferner bestimmt sich, wenn als *zweites* Element der Construction

$$Y'' : X'' = s : 1.$$

angenommen wird,

$$a = \frac{3c\sqrt{25s^2 - 3}}{2\sqrt{7}},$$

und folglich:

$$X = \frac{\sqrt{25s^2 - 3}}{5s} = \sqrt{1 - \frac{3}{25s^2}}.$$

Die Construction wird daher sehr einfach, wenn man z. B. $s = \sqrt{3}$ annimmt; auch wird das Bild selbst für diesen Werth in gefälligen Verhältnissen hervortreten.

Legt man daher die Werthe $r=2$ und $s=\sqrt{3}$ zu Grunde, so ergibt sich die Projection des hexagonalen Axensystemes wie folgt.

Aufgabe. Das hexagonale Axensystem für die gegebene Breite 2β des Bildes, und für $r=2$, $s=\sqrt{3}$, unter der Voraussetzung *gleicher* Länge der Hauptaxe mit den Nebenaxen zu construiren.

Auflösung. Man ziehe zwei, sich rechtwinklich schneidende Linien, Fig. 2 Taf. II, und trage in die eine, als

die horizontale, beiderseits vom Mittelpunkte M aus die Länge $MH = MZ = \beta$. Die HZ theile man nun in 6 gleiche Theile, und lege durch ihre Theil- und Endpunkte die Hilfs-Verticalen 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Ueber der unteren Hälfte der mittelsten Verticalen beschreibe man mit einer beliebigen Länge MR ein gleichseitiges Dreieck MRT , dessen eine, von M auslaufende Seite MT die Verticale 4 in dem Punkte C schneidet. Man verlängere die TM über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen 3 und 4 enthaltener Theil CC' die Projection der *einen* Nebenaxe.

Durch C lege man eine Horizontale, welche die Verticale 1 in dem Punkte S schneidet; diesen Punkt verbinde man mit dem fünften Theilpunkte Q durch die SP , welche die Verticale 2 in dem Punkte D , die Verticale 4 in dem Punkte P schneidet. Hierauf ziehe man die DM , und verlängere sie über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen enthaltener Theil DD' die Projection der *zweiten* Nebenaxe.

Durch P lege man eine Horizontale, welche die Verticale 6 in B schneidet, ziehe die BM und verlängere solche über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen 1 und 6 enthaltener Theil BB' die Projection der *dritten* Nebenaxe.

Um nun die scheinbare Länge der *Hauptaxe* zu bestimmen, dazu muß man erst ihre *wirkliche* Länge, oder die wirkliche Länge der, unserer Construction zu Grunde liegenden *Einheit* suchen. Dieses ist aber offenbar die Linie MS' , weil $MZ = \beta$, und $ZS' = HS = \beta\sqrt{\frac{1}{27}}$ ist. Die *scheinbare* Länge der halben Hauptaxe ist aber, für $s - \sqrt{3}$:

$$X = \sqrt{1 - \frac{1}{27}}.$$

Man theile also die MS' in fünf gleiche Theile, und sey $S'K$ ein solcher Theil; nun beschreibe man über MS' einen Halbkreis, und darauf mit $S'K$ aus S' einen Bogen, welcher den Halbkreis in X schneidet, so ist MX

die scheinbare Länge der halben Hauptaxe, und folglich, wenn $MA=MA'=MX$ gemacht wird, AA' die Projection der Hauptaxe unter der Voraussetzung, daß solche den Nebenaxen gleich sey.

Die weitere Benutzung dieser *orthographischen* Projection des hexagonalen Axensystemes findet unverändert so statt, wie ich es in meiner Krystallographie angegeben habe.

XII Note über das Nicol'sche Prisma; von M. Spafsky.

Das Nicol'sche Prisma, dessen Construction in diesen Annalen (Bd. XXIX S. 182) beschrieben, und welches im Durchschnitt und in seiner natürlichen Gröfse hier in der Fig. 14 Taf. I wieder abgebildet ist ¹⁾, zeigt bei der näheren Untersuchung folgende Erscheinungen: in der Richtung nR sieht man einen röthlichen und in der Richtung nB einen blauen Streifen, so daß diese Richtungen einen Winkel von etwa 28° zwischen einander, und die erste nR mit der Normale nn' der Eintrittsfläche einen Winkel von 40° bis 44° und mit den Kanten aa' , bb' einen von 18° bis 20° bilden. Die Strahlen, welche innerhalb dieser beiden Richtungen auf das Prisma fallen, geben nur das ungewöhnliche Bild, oder, was dasselbe ist, sie bringen nur solche austretenden Strahlen hervor, welche senkrecht auf den Hauptschnitt des Kalkspaths polarisirt sind; die Strahlen, welche aufser-

1) Es ist eigentlich ein aus zwei symmetrischen Hälften zusammengesetztes und in die Länge gezogenes Rhomboëder, welches nur deswegen doppeltes, oder nach dem Erfinder Nicol'sches Prisma genannt wird, weil nur die Flächenwinkel aba' und $ba'b'$ in Betracht kommen.

halb des röthlichen Streifen, oder der Richtung nR , auf dasselbe fallen, geben fast nur das gewöhnliche Bild, das heisst sie bringen fast nur solche austretende Strahlen hervor, welche in der Ebene des Hauptschnitts selbst polarisirt sind. — In einigen Prismen sieht man ausserhalb des blauen Streifens gar nichts, in anderen aber wird man eines dritten Theiles des Gesichtsfeldes gewahr, der ausserhalb des blauen Streifens liegt; dieser Theil enthält ein viel schwächeres Licht, und dieses ist senkrecht auf den Hauptschnitt polarisirt. Ist dieses dritte Gesichtsfeld vorhanden, so sieht man zugleich, wenn man das Prisma mehr vom Auge entfernt, die Newton'schen Ringe, welche bei Neigung des Prismas sich ausbreiten und mit dem blauen Streifen zu vereinigen scheinen.

Am besten können diese Erscheinungen beobachtet werden, wenn man eine senkrecht auf die Axe geschliffene Kalkspathplatte durch dieses Prisma im polarisirten Licht betrachtet. Hält man das Prisma so, dass nur die Strahlen, welche ungefähr parallel mit der Axe der Röhre, in welche das Prisma gefasst wird, das heisst mit den Kanten aa' , bb' auf dasselbe einfallen, zum Auge gelangen, und dass der Hauptschnitt des Prismas sich in der Einfallsebene befindet (parallel mit der ursprünglichen Polarisationssebene des einfallenden Lichts); so sieht man Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz; wenn man nun das Prisma so in derselben Ebene neigt, dass der röthliche Streifen zum Vorschein kömmt, so erscheinen ausserhalb desselben Farbenringe mit dem weissen Kreuz, zum Beweise, dass in dem letzten Falle die Polarisationssebene des durch das Prisma durchgegangenen Lichts parallel der Einfallsebene ist, während sie in dem ersten Falle senkrecht auf der Einfallsebene steht; neigt man aber das Prisma in der entgegengesetzten Richtung, so dass der blaue Streifen erscheint, so sieht man in jenen Prismen, welche ausserhalb der blauen Streifen noch ein

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heißt mit den Kanten aa' , bb' , und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa' , bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so daß die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projecirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation maß ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage aba', b' , gebracht, so daß die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projecirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR , nB und dann in den Richtungen nR' , nB' ; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

dem Lineale MN zwei kleine Oeffnungen in c und in c' in derselben Entfernung von der Normale $n'n$ angebracht; indem ich durch die eine Oeffnung das Licht auf die Fläche ab einfallen lasse, drehe ich das Prisma so lange, bis ich das von dieser Fläche reflectirte Licht durch die andere Oeffnung sehe.

Wir wollen nun zuerst die Strahlen verfolgen, welche innerhalb der Richtungen nB und nR auf das Prisma fallen, sie erzeugen im Innern des ersten Prismas aba' zwei Systeme von Strahlen, ein gewöhnliches und ein ungewöhnliches; das erste System wird aber von der Schicht des Canadabalsams ba' total reflectirt, da die zu diesem System gehörigen Strahlen auf den Canadabalsam unter einem Winkel einfallen, welcher innerhalb der Gränze der totalen Reflexion sich befindet, indem der Brechungsindex des Canadabalsams 1,549 und der gewöhnlichen Strahlen im Kalkspath 1,6587, und sonach die Gränze der totalen Reflexion $69^\circ 3'$ ist, so daß durch das zweite Prisma $ba'b'$ nur die ungewöhnlichen Strahlen durchgehen. — Man bekommt also in diesem Falle mittelst dieses Prismas nur das Licht, welches senkrecht auf den Hauptschnitt des Kalkspaths polarisirt ist, wie mittelst des Turmalins nur dasjenige welches senkrecht auf seine Axe polarirt ist. — Es ist aber klar, daß die Strahlen, welche unter dem größeren Winkel (vom Lothe gerechnet) auf die Fläche ab einfallen, zu der Schicht des Canadabalsams ba' unter einem desto kleineren Winkel gelangen werden, so daß es unter ihnen an solchen nicht fehlen wird, welche auf diese Schicht unter dem Winkel von $69^\circ 3'$ fallen werden. Da aber dieser Winkel die Gränze der totalen Reflexion für den mittleren Strahl des Spectrums (nämlich für den gelben) ist, und da das Verhältniß des Dispersionsvermögens zwischen Kalkspath und Canadabalsam für einzelne Farben des Spectrums verschieden ist, so werden von dem, unter diesem Winkel einfallenden natürlichen Lichte einige Far-

ben des Spectrums an dieser Schicht noch total reflectirt und die anderen schon gebrochen; die letzten gehen durch das zweite Prisma $ba'b'$ heraus, und bilden den oben erwähnten Streifen von einer eigenthümlichen gelbröthlichen Farbe, welchen man in der Richtung nR sieht ¹⁾. Die Strahlen, welche noch schiefer, als nR , auf das erste Prisma einfallen, gehen schon sämmtlich durch die Schicht des Canadabalsams hindurch, und deswegen kommt außerhalb dieser Richtung das parallel mit dem Hauptschnitt polarisirte Licht zum Vorschein. Es wäre eigentlich zu erwarten, daß von diesen so schief einfallenden Strahlen sowohl die gewöhnlichen als die ungewöhnlichen Strahlen durch das Prisma durchgehen würden, und daher eine Kalkspathplatte in diesem Fall keine Farbenringe zeigen würde, wie sie wirklich keine zeigt, wenn man sie durch ein gewöhnliches Rhomboëder des Kalkspaths betrachtet; man sieht indess, wie schon bemerkt, die Farbenringe mit weißem Kreuz. Der Grund hievon liegt darin, daß die von dem in der Richtung nR einfallenden Lichte herrührenden ungewöhnlichen Strahlen vom Lothe so abgebrochen werden, daß ungefähr die Hälfte von ihnen nicht mehr aus dem zweiten Prisma heraustreten kann, während die gewöhnlichen noch alle durchgehen; bei einem noch schieferen Einfallen wird ein noch größerer Theil der ungewöhnlichen Strahlen von den Seiten des Prismas absorbirt, so daß bald gar keine ungewöhnlichen Strahlen zum Vorschein kommen.

Um das Gezeigte zu verdeutlichen, dient die Fig. 16 Taf. I, welche in vergrößertem Maassstabe und in richtigem Verhältnisse der Seiten ²⁾ ein, vom Mechanikus

- 1) Innerhalb dieses Streifens selbst bemerkt man in einigen Prismen ganz deutlich mehrere schwarze Linien; sie entstehen ohne Zweifel durch die Interferenz der unmittelbar durchgehenden mit den mehrere Male innerhalb der parallelen Schicht des Canadabalsams reflectirten Strahlen.
- 2) Die Winkel des Prismas α und β ergeben sich unmittelbar aus den

Hirschmann angefertigtes Prisma darstellt. $bca'c'$ stellt die parallele Schicht des Canadabalsams dar; Os bezeichnet die von dem in der Richtung nR einfallenden Strahle herrührenden mehr brechbaren gewöhnlichen Strahlen, welche von der Schicht des Canadabalsams noch total reflectirt werden, und Or die weniger brechbaren gewöhnlichen Strahlen, welche schon durchgelassen werden ¹⁾. E ist die Richtung der ungewöhnlichen Strahlen. Man sieht, daß die ungewöhnlichen Strahlen, welche von den auf die Hälfte nb der Fläche ab in der Richtung nR einfallenden herrühren, nicht aus dem Prisma heraustreten können, und daß von noch schiefere einfallenden herrührende ungewöhnliche Strahlen noch in größerem Verhältniß von der Kante bb' absorbiert werden, — und deswegen die Intensität der gewöhnlichen, in dieser Richtung austretenden Strahlen bei weitem größer ist, so daß das gewöhnliche Bild in diesem Gesichtsfelde als vorherrschendes erscheint. — Davon kann man sich auch dadurch überzeugen, wenn man durch das Prisma eine schwarze, auf weißem Papier gezogene Linie betrachtet. Im Gesichtsfelde innerhalb der Streifen B und R giebt sie nur ein einziges (und zwar ungewöhnliches) Bild; wenn man aber das Prisma so neigt, daß der röthliche Streifen mit der Linie zusammenfällt, so erscheint auch das andere (gewöhnliche) Bild; bei der größeren Neigung wird das erste schwächer und schwächer, und

oben angeführten Messungen und aus der Gränze der totalen Reflexion für die gewöhnlichen Strahlen am Canadabalsam; für α in dem aufgezeichneten Prisma bekomme ich als Mittel aus acht, einige Minuten von einander abweichenden Beobachtungen $68^\circ 6',5$; für β $91^\circ 55'$. (Nach der oben erwähnten Beschreibung muß der Winkel α 68° betragen.) Die Richtung der Strahlen im Innern des Prismas ist nach der strengen Berechnung aufgezeichnet.

- 1) Die Punktirten Linien Or sind die mehrere Male innerhalb der Schicht des Canadabalsams reflectirten Strahlen, welche die Entstehung der oben erwähnten schwarzen Linien bewirken.

verschwindet gänzlich, während das zweite fast unverändert bleibt.

Der blaue Streifen in den Prismen, in welchen die Newton'schen Ringe nicht zum Vorschein kommen, rührt von den ungewöhnlichen Strahlen her, welche im Innern des Prismas so gebrochen werden, daß nur die mehr brechbaren, nämlich die violetten und die blauen Strahlen heraustreten können, indem die weniger brechbaren nämlich die rothen, von den undurchsichtigen Seiten des Prismas absorbirt werden, wie es in der Fig. 17 Taf. I gezeichnet ist, wo die Strahlen *Es* noch durchgehen und die Strahlen *Er* von der Seite des Prismas *aa'* verbündert werden. Dieses bestätigt sich noch dadurch, daß in dem Felde des gewöhnlichen Bildes in der sehr schiefen Richtung, wie etwa *nB'*, man auch einen blauen Saum sieht, welcher entsteht von den gewöhnlichen Strahlen, die so gebrochen werden, daß nur auch die mehr brechbaren Strahlen, wie *Os*, zum Vorschein kommen, indem die weniger brechbaren, wie *Or*, von der Seite *bb'* gehemmt werden.

In den Prismen, in welchen die Newton'schen Ringe vorkommen, sieht man wie dieselben sich ausbreiten und die Bildung des blauen Streifens hervorbringen, so daß dieser Streifen in ihnen nichts anderes als der erste Newton'sche blaue Ring ist, und das matte ungewöhnliche Gesichtsfeld außerhalb desselben das erweiterte weiße Centrum dieser Ringe (der Streifen zeigt, bei der näheren Betrachtung, außer der blauen, auch andere Farben, welche in den Newton'schen Ringen nach einander folgen). Der blaue Streifen, welcher in anderen vorkommt und dessen Entstehung eben erklärt ist, wird in ihnen von dem dunkeln Ringe, der nach dem blauen unmittelbar folgt, gänzlich bedeckt, und kommt nicht zum Vorschein.

Die An- und Abwesenheit der Newton'schen Ringe in verschiedenen Prismen erklärt sich durch verschiedene

Dicke der Canadabalsamschicht, und es ist klar, daß die größere Dicke vortheilhafter ist, indem sie die Bildung der Newton'schen Ringe verhindert; nur muß sie nicht gewisse Gränzen überschreiten, damit nicht zu viel Licht durch die unvollständige Durchsichtigkeit desselben verloren geht.

Es geht aus den vorbergehenden Betrachtungen hervor, daß der Zweck, welcher durch das Nicols-Prisma erreicht werden soll, nämlich die Isolirung der ungewöhnlichen Strahlen von den gewöhnlichen, nur durch den Canadabalsam und durch die passende Gröfse des brechenden Winkels aba' (Fig. 14 Taf. I.) des ersten Prismas bewirkt wird; das zweite Prisma dient nur dazu, um die austretenden Strahlen wieder in die parallele Lage mit den einfallenden zu bringen und dadurch den Chromatismus zu verhindern. Man kann also den Flächen ab und $a'b'$ jede beliebige Neigung gegen die Kanten aa' und bb' geben, und man braucht dabei nichts weiter, als jedesmal die brechenden Winkel aba' und $b'a'b$ so abzuändern, daß die gewöhnlichen Strahlen unter Winkel auf den Canadabalsam fallen, welche innerhalb der Gränze der totalen Reflexion liegen. Anstatt Canadabalsam kann man auch eine andere flüssige Substanz nehmen, z. B. Terpenthinöl, dessen Brechungsindex auch zwischen dem gewöhnlichen und dem ungewöhnlichen des Kalkspaths liegt. In jedem Fall ist es sehr leicht zu berechnen, welchen Werth der brechende Winkel des Prismas haben muß, damit von den Strahlen, die sehr wenig gegen die Kanten aa' , bb' geneigt sind, die gewöhnlichen totale Reflexion erleiden.

Zum Schluss will ich die Werthe angeben, welche der brechende Winkel des Prismas haben muß, wenn man anstatt Canadabalsam Terpenthinöl nimmt, wodurch das Prisma bei derselben Breite kürzer wird, was für mehrere Versuche vortheilhafter ist. Wenn die brechende Fläche ab die natürliche ist, welche mit der Kante

aa' den Winkel von 71° macht, so muß der brechende Winkel aba' ungefähr 84° betragen; wenn aber die brechende Fläche senkrecht auf die Kante geschliffen ist, so muß der brechende Winkel 71° betragen, damit von den wenig, gegen die Kanten aa' , bb' geneigten Strahlen die gewöhnlichen total reflectirt werden und nur die ungewöhnlichen durch das Prisma durchgehen.

Bei Canadabalsam würde in beiden Fällen der brechende Winkel um 6° größer seyn.

In der Fig. 18 Taf. I sind die mit Terpenthinöl zu construirenden Prismen in ihrer natürlichen Größe im Durchschnitt (in der Richtung des Hauptschnitts des Kalkspaths) dargestellt.

XIII. *Der Indianer Sommer in Nord-Amerika, verglichen mit gewissen Witterungserscheinungen Mittel-Europas;*

von C. H. W. Mahlmann.

In den letzten Jahren hat die Erscheinung des »Indianer-Sommers (*Indian Summer*) die Aufmerksamkeit der Meteorologen in Nord-Amerika in höherem Grade auf sich gezogen, und sie ist interessant genug, um aus den dort angestellten Beobachtungen¹⁾, bei dem gehobenen Stande unserer meteorologischen Kenntnisse, durch kritisches Ausscheiden des Nebensächlichen und Irrigen in den nicht überall klaren und bestimmten Darstellungen der amerikanischen Physiker dem Versuch einer richtigen Erklärung den Weg zu bahnen. — Der Indianer Sommer besteht in einem eigenthümlichen periodisch wiederkehrenden Ansehen und einer besonderen Beschaffenheit

1) Besonders Sill. Am. Journ. Vol. XXVII und XXX.

heit der Atmosphäre, welche alljährlich in allen Breiten zwischen dem oberen See (F. Brady) bis Jefferson Barracks (Missuri), und wohl noch südlicher zu Ende October und im November eintritt; nach O. hin ist mir ihre Wiederkehr bis Neu-England und Ober-Canada bekannt geworden. Dann hat die Atmosphäre ein getrübtetes, schwach nebliges Ansehen und der Himmel zeigt bei seiner eigenthümlichen matten Färbung eine auffallende Röthe; dabei fällt kein Regen und die Temperatur soll für die Jahreszeit unverhältnißmäßig erhöht seyn; woher vielleicht der Name Sommer entsprungen. Warum derselbe den Zusatz Indian führt, ist nicht auszumachen. In Neu-England geht die Tradition, daß er vom Vorherrschen des SW. Windes in dieser Zeit herrühre, von welchem die Indianer glaubten, daß er ihnen von ihrem in dieser Gegend residirenden guten Gotte Contantowit als eine besondere Gunstbezeugung gesandt werde. Nach Anderen ist der November die eigentliche Jagdzeit der Indianer, welche im weiteren Sinne schon nach der Ernte mit den von N. kommenden Zugvögeln, deren Wanderungen im Neuen Continente weit allgemeiner sind, als in Europa unter demselben Parallel, beginnt; erst im November geht es auf die Winterjagd. Fragt man den Indianer im Herbst, wann er zu seinem Jagdboden gehe (so drückt sich der Anglo-Amerikaner aus), so erwiedert er: »Wenn unser Herbstsommer kommt,« oder: »wenn der große Geist uns unsern Herbstsommer sendet;« damit meint er eben die Zeit, welche wir den Indianer Sommer nennen. Diese milde Zeit im November tritt nach den höchst merkwürdigen kalten Regenschauern ein, welche jeden Herbst, — wahrscheinlich analog den Regenzeiten in Süd-Europa (S. Hrn. Dove's Abhandl. in diesen Ann. Bd. XXXV), und daher vielleicht von hoher Wichtigkeit für die Ansicht vom Einfluß des europäischen Alpensystems auf den niedersinkenden Passat, — einfallen, und von Ende des Septembers bis Mitte

Octobers etwa anhalten, wo endlich die trockenkaltten nördlichen Winde einiges Uebergewicht über die südlichen zu gewinnen scheinen. Auf diese Regenzeit folgt nun, oft im October; gewöhnlich aber erst im Nov. die Zeit, welche man in ganz Nord-Amerika mit jenem Namen belegt; gegenwärtig versteht man darunter im engeren Sinne eine kürzere Zeit im Spätherbst, in welcher der Himmel zwar heiter, aber nicht reinblau ist, sondern ein auffallend dunstignebligtes Ansehen hat; dann friert es schon in den Nächten, während am Tage die Sonne noch eine sehr angenehme Wärme bringt, und das Wetter mild für die Jahreszeit genannt zu werden verdient.

Auch bei uns pflegt sich alljährlich eine ähnliche Erscheinung, der sogenannte Nachsommer, zu zeigen; aber obgleich derselbe im Munde des Volkes mit den sonderbarsten Namen bezeichnet wird, und nicht etwa ein Localphänomen ist, denn er ist auch in Frankreich und Italien, unter dem Namen: (kleiner) St. Martins-Sommer, bekannt; so wird man vergebens unsere wissenschaftlichen Lehrbücher und Schriften über Klimatologie durchblättern, um darüber näheren Aufschluß zu erhalten. Gerade so geht es in Amerika, obwohl dort Jedermann diese Zeit genau kennt. Dafs aber das Phänomen bei uns wahrscheinlich weniger regelmäfsig und anhaltend ist, kann nichts Auffallendes haben, wenn wir erwägen, dafs die Witterung in unserem, dem oceanischen Klima schon ein wenig entrückten Vaterlande ein wahres Bild der Veränderlichkeit abgiebt, und nicht ganz unpassend *„das Aprilwetter der ganzen Welt“* genannt worden ist; während im nördlichen Amerika alle Witterungsveränderungen eine gröfsere Regelmäfsigkeit zu behaupten, und selbst der Wind und der Barometerstand deutlicher als bei uns das von Hrn. Dove aufgestellte Drehungsgesetz zu befolgen scheinen, so dafs man schon früher von wahren Moussons dort hat sprechen können. Daher ist es denn wohl nicht gewagt anzuneh-

men, daß auch der Nachsommer in Amerika ein bestimmteres und auffallenderes Gepräge trage, als in unserem Continente.

Wir wenden zuerst unsern Blick auf die Hauptursachen dieser Erscheinung in der neuen Welt, welche in so hohen Breiten (südl. vom 40sten bis etwa zum 50sten Grad n. Br.) durch ihre Regelmäßigkeit in Erstaunen setzen muß. Es sind sehr verschiedene Umstände von den Amerikanern herbeigezogen worden, um diese eigenthümliche Periode der Witterung zu erklären; ich beschränke mich darauf, das Wichtigere daraus hervorzuheben und zu beleuchten, um zu entscheiden, in wie weit die in Europa erhaltenen Resultate jene bis jetzt fast nur hypothetischen Ursachen zu verificiren geeignet sind.

Ein ungenanntes Mitglied der Maryland-Academy zu Baltimore, welcher in dieser über den Indianer Sommer einen Vortrag hielt (Sill. *Vol. XXVII*) führt an, daß die Hauptursache eine regelmässige und in weiter Ausdehnung eintretende Temperaturänderung sey, welche er mit der Bildung von *feuchten* Nebeln in Zusammenhang setzt; ferner wirke dabei das Vorwalten gewisser eigenthümlicher Winde. Im östlichen Theile jenes Continents ist bei nordwestlichen Winden die Atmosphäre trocken und durchsichtig, während östliche und südliche Winde Trübung der Luft und häufige Nebel an den Küsten verursachen; daher rühre nun die Röthung der Atmosphäre etc. Leider fehlt es uns noch immer an *detaillirten* Witterungsjournalen aus den Vereinigten Staaten, um dieß Verhalten der Windrichtung in jener Zeit bestätigen oder widerlegen zu können; dazu kommt noch der Umstand, welcher Berücksichtigung verdient, daß im Herbst der Wind dort sehr veränderlich scheint, so daß Irrungen in den Angaben über den *vorherrschenden* Wind zu dieser Zeit leichter möglich sind. In Neu-England soll dann der SW. vorherrschen, wäh-

rend Dr. Foot (Sill. Vol. XXX), der 16 Jahre lang den Wind beobachtete, — und mit ihm stimmen Lowell's meteorol. Register (1822 bis 1825) und Herrn Kämtz's Berechnungen ziemlich überein, — behauptet, daß der Wind nicht eine mehr südliche, sondern eine mehr westliche und nordwestliche Richtung im November habe. Dieser Angabe widersprechen wenigstens nicht die Beobachtungen, welche das Verbreiten des Nebels aus den westlichen Gegenden nach O. hin ziemlich außer Zweifel setzen. Aus den Untersuchungen von Hrn. Schouw und Kämtz, welche eine viel längere Reihe von Jahren an verschiedenen Orten in Europa in Hinsicht auf die Veränderung der Winddirection in Rechnung gezogen haben, ergiebt sich, daß in *unserem* Continente der Herbst eine beträchtliche Zunahme der südlichen Winde, daher auch eine gesteigerte Temperatur bei wolkenlosem Himmel, oder den sogenannten Nachsommer zeigt. Wir lassen für jetzt also jene Behauptung auf sich beruhen, theils weil der Herbst wie der Frühling in den nordamerikanischen Freistaaten seltener heftige Winde, dagegen häufige Windstillen mit sich führen soll, theils weil wir die Trübung der Atmosphäre weiterhin als von trocknen Nebeln herrührend darzuthun uns im Stande glauben.

Veränderungen in der Lage der Luftschichten und andere Umstände, ja selbst die Elektrizität, wie fast überall in der Meteorologie, werden mittelbar ebenfalls zu Hülfe genommen; wir wenden uns jedoch zu der summarischen Folgerung des anonymen Physikers aus der Wirkung jener Ursachen, daß nämlich das neblige Ansehen der Atmosphäre bei einer angenehmen Tageswärme wesentlich mit einer Reduction der Temperatur zusammenhänge. Die daraus entspringende Trübung, welche auf die untere Luftschicht bis einige 100 oder 1000' Höhe beschränkt ist, soll nämlich von partiellen und langsamen Luftströmen aus S. und SO. herrühren, die auf kalte, trockne nördl. und

westl. Winde folgen. Nehmen wir nun selbst mit dem Verfasser an, daß ein solcher feuchtwarmer Strom mit einem kalten nördlichen in Conflict träte, so ist es in der That unbegreiflich, wie dann die Temperatur abnehmen soll, während eine Nebel- oder Wolkenbildung unten gleichzeitig eintritt, in der höheren Region aber der Wind seine westl. oder nördl. Richtung behält, daher hier der Himmel trocken und wolkenlos bleibt. »Dies ist nun genau der Zustand der Dinge während des Indianer Sommers.« (?) Bei uns pflegen die wärmeren Winde von oben herabzukommen; auch der Verfasser räumt dies an einer Stelle ein, aber hier nimmt er dennoch zu der merkwürdigen Annahme seine Zuflucht, offenbar nur wegen seiner Hypothese von feuchten Nebeln, daß sie dort (ausnahmsweise im Herbst!) die auffallende umgekehrte Eigenschaft besäßen, welche mit den Gesetzen der Bewegung von Luftmassen von verschiedener Wärme und Dichtigkeit im vollkommensten Widerspruch steht.

So sind fast alle von den amerikanischen Gelehrten geäußerten Ansichten reine Hypothesen; bekanntlich liegt auch in Nord-Amerika die Meteorologie hinsichtlich der Berechnung ihrer Beobachtungsjournale in gar mancher Beziehung noch sehr im Argen, so daß die verschiedenen Schriftsteller oft gerade entgegengesetzte Angaben aus denselben ziehen. Ist aber das Phänomen ein bis tief in's Innere allgemein bekanntes, so könnte gerade nach dem Aequinoctium die Ostküste andere Windverhältnisse zeigen, als die Binnenländer im Becken des Mississippi und Missouri im W. der Alleghanys; schon Volney machte darauf aufmerksam. — Was die angebliche Temperaturerhöhung in Rücksicht auf die Jahreszeit betrifft, so zeigt die Betrachtung des Ganges der jährlichen Wärme zu Salem nach den 45jährigen Beobachtungen Holyoke's, daß dieselbe, wenigstens an diesem Orte, sich nicht bestätigt, und Foot scheint mir Recht zu haben, wenn er (a. a. O. p. 12) dagegen einwirft, daß es nur

in Folge der Ruhe der Luft am Tage wärmer zu seyn scheint, was die Thermometer-Mittel keinesweges bestätigten.

Wir kommen nun zu dem merkwürdigsten Phänomen im Indianer Sommer, einem begleitenden, aber charakteristischen Kennzeichen dieser Jahreszeit, nämlich zu der auffallenden Röthe des Himmels, welche die Hauptveranlassung zu den oben berührten Hypothesen gegeben zu haben scheint. Nach unserer Ansicht, welche auch in Amerika Anhänger besitzt (z. B. Foot), ist dieselbe nichts anderes als eine Folge des Verbrennens von Pflanzen. Auch dort schreibt Foot den trocknen Nebeln die in dieser Zeit häufige Augenaffection (Sill. *Journ.* Vol. XXX p. 11, und Vol. XXVII p. 146), wie es früher Fincke gethan, zu, nicht aber wässrigen Nebeln, welche nicht schwer von jenen nach unseren Erfahrungen zu unterscheiden sind; und warum fehlte denn jene dem Indianer Sommer so eigenthümliche Röthe dem Mai und Juni gänzlich, wo doch in Nord-Amerika eine neblige Atmosphäre noch häufiger ist als im November? Im Gegentheil beschreiben Foot und Atwater (Sill. Vol. I (2. ed.) p. 116) die Atmosphäre gerade zu dieser Zeit als ganz merkwürdig trocken, und jener fügt ausdrücklich hinzu, dafs das dunstige, räuchrige (smoky, siehe auch Hitchcock, Sill. *Journ.* Vol. IV p. 337) Ansehen immer verschwindet, sobald ein Regen erfolgt, wobei sich nach unserer Ansicht die Feuchtigkeit aller Rauch- und Staubtheilchen bemächtigt, welche bis dahin die Durchsichtigkeit der Luft getrübt haben; und wem fiel bei diesen Erfahrungen nicht unser Höhenrauch in heißen und trocknen Sommern ein? Nun regnet es jedoch im November in jenen Breiten, nach den mir vorliegenden meteorologischen Beobachtungen fast *am wenigsten* im ganzen Jahre; sollte man da nicht glauben, dafs, wenn *feuchte* Nebel bis zu mehreren 1000 Fufs Höhe die Erde bedecken, sie nach einem Regen bald wiederkehren würden, wenn südliche Winde wochen-

lang neue Feuchtigkeit herbeiführen, wie das Mitglied der Maryland-Academy annimmt. — Die Verwechslung von feuchten und trocknen Nebeln dort kann aber nicht mehr Wunder nehmen, wenn man bedenkt, daß auch an den Küsten der Nordsee die trocknen Nebel aus den nahen Mooren fälschlich von Gelehrten für Seedunst gehalten worden. Die ganze Erscheinung ist einfach aus der Gewohnheit der Indianer und Jäger abzuleiten, daß sie, nachdem die Nachtfroste schon einen Stillstand in der Vegetation bewirkt und die meisten Pflanzen vertrocknet sind, auf ihren Winterzügen die Felder, Prairien und Stümpfe, oft selbst (wohl zufällig) Wälder in Brand setzen, und daß sich dann die Luft mit einer ungeheuren Menge von Rauchtheilchen erfüllt, die sich bei der größeren Ruhe der Luft, der Seltenheit des Niederschlags etc. länger darin erhalten können ¹⁾.

Wenn der trockne Nebel im mittleren Europa (doch selten in England), nach den Untersuchungen von Fincke, Egen, Brandes u. A., durch das Anzünden von Vegetabilien (besonders zu Ende des Frühlings) oder durch Waldbrände erzeugt, oder vielleicht durch vulkanische Eruptionen (1783) veranlaßt wird, so erhält unsere Annahme, daß auch im NO. der Vereinigten Staaten und der englischen Colonien in Nord-Amerika das Verbrennen von Pflanzen dießs Phänomen hervorrufe, eine noch größere Wahrscheinlichkeit, — nur daß hier eben die Jahreszeit, wo der Höhenrauch eintritt, eine andere, als bei uns, nämlich das Ende des Indianer Sommers oder der Spätherbst ist, — wenn wir in Erwägung ziehen, daß, und darin stimmen alle Beobachter überein (Volney, der Akademiker in Baltimore, Foot, Hildreth

1) S. über das Prairien-Brennen: Atwater in Sill. *Am. Journ.* I, p. 116; Well, ebend. p. 334; Hale, in den *Mem. of the Amer. Acad.* Vol. IV p. 398, und die oben angeführten Aut. in Sill. Vol. XXVII und XXX.

etc.) — nach den älteren Berichten der Einwohner diese Zeit 3 bis 4 Wochen, und um so länger, je weiter man nach W. vordrang (Well a. a. O.), dauerte, jetzt dagegen höchstens 14 und oft nur wenige Tage (z. B. 1836) anhält, und weniger regelmässig als sonst erscheint; und dafs endlich die Abnahme dieser milden Zeit im Jahre nicht plötzlich stattgefunden, sondern sich ganz allmählig eingestellt habe. Diefs scheint mir ziemlich sicher die Causalverbindung des trocknen Nebels mit der nach W. hin vordringenden Bodencultur und mit dem Zurückweichen der Aboriginer in's Innere des Continents bei fortwährender Verminderung ihrer Stämme und Anzahl nachzuweisen; dazu kommt noch, dafs sich die Indianer dem Lande westwärts vom Missouri mit einer sehr spärlichen Végetation, welches ich mit dem Namen der *Steppenwüsten* zu bezeichnen vorgeschlagen, immer mehr nähern, also das Brennen der Prairien, und somit das Phänomen des Höhenrauchs nothwendig abnehmen *mufs*.

Dafs aber wirklich trockne Nebel in der neuen Welt im grössten Maafsstabe existiren, setzen die merkwürdigen Erfahrungen im November 1819 ¹⁾ in einem grossen Theile Nord-Amerikas fast ausser Zweifel: In Folge furchtbarer Feuersbrünste in den Waldungen südlich vom Ohio hatte sich ein, das Tageslicht verdunkelnder Nebel verbreitet, und eine chemische Analyse des schwarzen Regenwassers ergab Rufs als den einzigen fremden Bestandtheil darin. Solche Waldbrände gehören dort eben nicht zu den Seltenheiten ²⁾; und im Oct. 1825 (u. a. in M. Gregor *Br. Am. Vol. II*) brach z. B., nach einem in Europa wie in Amerika ungewöhnlich heifsen Sommer, der auch bei uns einen starken Höhenrauch (selbst im December) veranlafste, an den Ufern des Mi-

1) Hale a. a. O.; Montg. Martin, *Hist. of the Brit. Col. Vol. III*; u. a. (Kurze Notizen in Gilb. Ann. Bd. LXVII S. 187 u. 218.)

2) 1780: Cause in *Mem. of the Amer. Acad. Vol. I*.

ramichi einer der schrecklichsten Waldbrände aus, die in den Annalen der Weltgeschichte verzeichnet sind: Ueber mehr als 6000 engl. Quadratmeilen ergofs sich ein unermessliches Feuermeer, während der mächtig erregte courant ascendant sich wie bei einer vulkanischen Eruption in schrecklichen Gewittern entlud. Ueber 10 Breitengrade dehnte sich dabei ein sehr dunkler Nebel nach Süden hin aus. — Man geräth wirklich in Erstauen, dafs des Phänomens dort nicht viel häufiger Erwähnung geschieht! — Somit ist wohl die Existenz trockener Nebel in Amerika erwiesen. Bei dem Mangel an ausreichenden Beobachtungen will ich nur noch auf einige theoretische Betrachtungen über den Höhenrauch eingehen, in so weit dieselben nicht mit anerkannten physikalischen Beobachtungen oder den Resultaten der Beobachtung in Widerspruch stehen. Nach Egen's trefflichen Untersuchungen ¹⁾ ist die Richtung und Stärke des Windes vom grössten Einflufs auf dies Phänomen; dasselbe scheint in Amerika der Fall zu seyn. Besonders wichtig aber ist, unserer Ansicht nach, der Feuchtigkeitszustand der Luft. Es scheint völlig erwiesen, dafs der Haarrauch, wegen des Absorptionsvermögens der Kohle den Dampf der Atmosphäre zerstöre. Darin liegt sicherlich der Grund, weshalb in Grossbritannien, wo so ungemein viel Rauch- und Kohlentheilchen beständig in die Luft sich erheben, der Höhenrauch dennoch zu den Seltenheiten gehört: die immer feuchte Atmosphäre wirkt hier schnell niederschlagend, daher von dort, wie von Schweden her, das Meteor auf dem Continente selten wahrgenommen wird. Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht erblicken wir in dem Umstande, dafs auf dem Meere selbst das Phänomen sehr selten beobachtet worden; uns ist *kein* Fall bekannt, das Jahr 1783 ausgenommen, wo sich der Höhenrauch bis 50 Meilen vom Lande ab über den atlantischen Ocean erstreckte, und

1) Der Haarrauch. Essen 1836.

auch auf dem adriatischen und mittelländischen Meere bis Syrien hin zeigte. Um so auffallender ist es, daß sich dieser Nebel, nach der allgemeinen Annahme, so weit hat über das Meer verbreiten können! Dieß nöthigt zu der Annahme, daß die Masse des ausgestoßenen Rauches noch weit größer gewesen, als man sie ohnehin schon angeschlagen hat. — Zu welcher Art der merkwürdige Nebel im August 1831 gehört, der die Aufmerksamkeit der ganzen Welt auf sich zog, und dem von 1783 in vieler Hinsicht gleich, ist noch nicht näher ermittelt worden; man beobachtete seine Verbreitung nach einander in Afrika, Süd-Rußland, Süd-Frankreich, Nord-Frankreich, New-York und auf den Virgins-Inseln, und zwar in dem kurzen Zeitraum von 14 Tagen!

Was den klimatischen Einfluß des Höhenrauchs betrifft, so möchte wohl Niemand im Ernst daran zweifeln, daß ein solcher, wenigstens auf beschränkteren Räumen stattfinden müsse. Am auffallendsten wird derselbe wohl, wegen seiner Erzeugung, bei der Wärme der Luft hervortreten, und ich gehe in Bezug auf Amerika noch näher darauf ein, da bei dem französischen Canadier und dem Akadier allgemein die Ansicht herrscht, daß die Milde der Luft zur Zeit des Indianer Sommers von der Hitze der großen Feuerflächen, welche die Prairien im W. der Seen dann bilden, herrühre, während Mc. Gregor (a. a. O.) diese Meinung für ganz absurd erklärt, an der nur der gemeine Mann noch fest hange. — Auch bei uns ist viel darüber hin- und hergestritten worden; und doch können wir diesen Einfluß nicht ganz von der Hand weisen, wenn es auch nicht möglich ist, denselben in einer numerischen Größe anzugeben, was eine interessante Aufgabe für den Meteorologen in der Zukunft werden kann. Ich verweise der Kürze halber auf Egen's Schrift, und begnüge mich, noch auf einen bisher, wie es scheint, ganz übersehenen Umstand aufmerksam zu machen. Es ist bekannt, daß poröse Körper,

und namentlich die Kohle, also ebenfalls, wenn auch im geschwächten Grade wegen der feinen Vertheilung, der Höhenrauch, Gasarten einsaugt und comprimirt; vorzugsweise und in weit größerer Menge geschieht dies bei den coerciblen Gasen, insbesondere beim Wasserdampf, mit dessen Condensation immer eine Wärme-Entwicklung verbunden ist. Ist die Gröfse derselben überhaupt auch noch nicht in Zahlenwerthen genau ermittelt, was seine bedeutenden Schwierigkeiten hat, da die Temperaturerhöhung zugleich von der Menge und der specifischen Wärme des absorbirten Gases und von der Schnelligkeit der Absorption abhängig ist; und ist auch noch weniger eine genauere Ermittlung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehaltes und der Wärme der Luft möglich gewesen, so ist doch so viel klar, dafs der trockne Nebel bei seiner grofsen Ausdehnung *nicht ganz ohne Antheil* an der jedesmaligen Temperatur der Zeiten seyn kann, in denen das Phänomen auftritt. Der gelehrte Engländer ist daher in seinem trefflichen Werke mit seinem Urtheil über den »absurden Volksglauben« gar zu voreilig gewesen.

Andere Einwirkungen des Höhenrauchs auf die Temperatur, theils durch die Trübung der Atmosphäre, theils mittelbar durch das Verscheuchen von feuchten Nebeln und Wolken, werden erst dann der Empirie ein weites Feld der Untersuchung eröffnen, wenn die Zahl und die Genauigkeit der Beobachtungen weniger zu wünschen lassen; und wenn wir auch nicht der Ansicht sind, dafs sich *bedeutende* Abweichungen in den mittleren Werthen ergeben werden, so scheint doch die Natur der Sache noch zu der Bemerkung aufzufordern, dafs der aufsteigende Luftstrom bei trocknen Nebeln (in ihrer Heimath) lebhafter, also die Temperatur der oberen Luftschichten verhältnismäfsig erhöht werden mufs.

Die Wirkung des Höhenrauchs auf den Barometerstand, theoretisch betrachtet, würde sich, wie aus dem

Obigen folgt, *mittelbar* in einer Veränderung des Gesamtdrucks der Luft am Barometer aussprechen, nur wird hier die Untersuchung beim Conflictwechselwirkender Kräfte noch zusammengesetzter und schwieriger seyn. — Um die klimatologische Seite des Gegenstandes zu erschöpfen, wenden wir uns noch zur Feuchtigkeit der Luft. Sie wird höchst wahrscheinlich durch den Höhenrauch vermindert. Egen fand für Westphalen (a. a. O.) nach 5jährigen Beobachtungen (1826 bis 1830) am Psychrometer, daß die Luft während dieses Phänomens immer ausnehmend trocken war, und die relative Feuchtigkeit betrug oft nur 50, im Mittel 60 Procent von dem zur gleichzeitigen Temperatur gehörenden Maximum des Wasserdampfgehaltes. Daher vermag auch wohl der trockne Nebel den Regen merklich zu vermindern; das Volk am Rhein sagt: der Haarrauch bringt Dürre, und eine allgemeine Annahme jener von dem Phänomen so häufig belästigten Gegenden ist, daß selbst Gewitter dadurch vertrieben werden. Man hat darüber Rechnungen angestellt; aber sie erscheinen mir keinesweges entscheidend, da die, jedenfalls nicht sehr bedeutende Abweichung von der Witterung der benachbarten Länder nur aus Beobachtungsreihen *sehr vieler* Jahre zu ermitteln ist. Kohle, als ein besserer Leiter der Elektricität, muß in Form von Rauch die Leitungsfähigkeit der Luft befördern; folglich wird die Gewitterbildung durch den Höhenrauch verhindert, oder schon vorhandene niedrigziehende Gewitter müssen dadurch geschwächt werden. Zeigt nun die Gewitterzahl in Gegenden, welche als Heimath des Phänomens erkannt sind, geringe Abweichungen, so dürfen wir ja nicht übersehen, daß hier local durch einen stärkeren *courant ascendant* mehr Gewitter hervorgerufen werden müssen; und so kann hierdurch an der Zahl, vielleicht im Uebermaasse, ersetzt werden, was die gewitterauflösende Kraft des Haarrauchs vermindert hat. Wir schliessen daher gerade umgekehrt: Wenn eben so viel Gewitter in Gegenden, welche der Sitz des

Phänomens sind, als in den benachbarten Ländern vorkommen, so dürfte dieß ein deutlicher Beweis seyn, daß der Höhenrauch auf einen Theil der von anderwärts kommenden Gewitterwolken zerstreud gewirkt hat.

Dieß wären die Hauptmomente, welche wir beim Höhenrauch im Allgemeinen, theils auf Erfahrung, theils auf theoretische Betrachtung gestützt, hervorzuheben beabsichtigten; und es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß ein so großartiges Phänomen auf mannichfache und oft sehr zusammengesetzte Weise Einwirkungen auf seine Umgebungen auszuüben im Stande ist, deren nähere Erforschung sich in der Zukunft auf die bezeichneten Punkte besonders zu richten haben möchte; die Bestätigung der angegebenen wird einen neuen und wichtigen indirecten Beweis liefern für die Richtigkeit der schon ziemlich allgemeinen Ansicht vom Ursprunge des Phänomens. — Was sein Auftreten im nördlichen Amerika betrifft, so glauben wir, durch die beigebrachten Andeutungen zur Genüge erwiesen zu haben, daß im Indianer Sommer unser sogenannte Höhenrauch, und *nicht feuchte Nebel*, eine Hauptrolle spielt; daß ferner das Phänomen des trocknen Nebels auch in Nord-Amerika (wie auch in Rußland) existirt, während Hrn. Muncke keine Beobachtung desselben im östlichen Europa, in Asien und Amerika bekannt geworden (Gehler's Wörterb. N. A. Th. VII S. 42); und daß wir endlich hierdurch immer mehr zu der Ueberzeugung geführt werden, daß weder Elektrizität auf ganz unbegreifliche Weise an dem Ursprunge dieses Nebels Theil habe, noch daß wir mit Chladni zu rein hypothetischen kosmischen Staub- und Rauchmassen unsere Zuflucht nehmen müssen, so lange terrestrischer noch in hinlänglicher Fülle vorhanden ist, wenn wir auch gerade nicht *der* Ansicht beizupflichten geneigt sind, wonach der Haarrauch *größtentheils* aus Staub von Pflanzen, Saamen und ähnlichen hygroskopischen Substanzen besteht.

XIV. *Bereitung des Terpenthinölhydrats und einer noch näher zu bestimmenden, aus dem Terpenthinöle ausgeschiedenen Substanz; vom Apotheker J. Hertz.*

Man läßt durch Terpenthinöl Chlorwasserstoffgas so lange streichen, bis sich Kampher abzuschcheiden anfängt, setzt dann das Durchstreichen des Gases noch eine kurze Zeit fort, läßt es eine Nacht, gut mit Eis oder Wasser abgekühlt, stehen, filtrirt den ausgeschiedenen Kampher, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so viel Wasser, daß es einen Zoll hoch den Roden der Flasche bedeckt, und stellt die Flüssigkeit an einen Ort, wo sie nicht berührt wird. Nach einiger Zeit setzen sich Krystalle ab, entweder an den Seitenwänden des Gefäßes, oder sie schwimmen an der Oberfläche des Oels; es sind geschobene, mit vier Flächen zugespitzte, 4seitige Säulen. Diese Krystalle sind mitunter von weingelber, mitunter von weißer Farbe. Werden sie in absolutem Alkohol aufgelöst und in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man weiße, glänzende, durchsichtige Krystalle, mitunter von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Größe. Sie zeigen einen vollkommenen, der Länge der Säule parallelen Durchgang der Blätter und eine doppelte Strahlenbrechung. Nach einer vorläufigen Untersuchung, die Hr. Prof. Mitscherlich so gütig war, auf meine Bitte, damit anzustellen, besteht diese Substanz aus $10C + 22H + 3O$, ist also wie das bereits von Dumas und Peligot untersuchte Terpenthinölhydrat zusammengesetzt.

2) Gießt man in eine Flasche, zu 15 bis 16 Theilen rectificirten Terpenthinöls, 1 Theil destillirtes Wasser, schüttelt es gut um und überläßt das Gemische der Ruhe, so sublimiren sich nach einiger Zeit über der Flüssigkeit an den Wänden des Gefäßes Krystalle, theils

als Nadeln, theils von derselben Krystallisation, wie die vorher beschriebenen. Die Menge war zu gering, um sie untersuchen zu können. Es läßt sich aber wohl mit Recht schliessen, daß dies ein Terpenthinölhydrat ist.

3) Vermischt man gleiche Theile Alkohol und Terpenthinöl, setzt die Mischung in Eis, oder noch besser in Schnee, läßt anhaltend Chlorwasserstoffgas dadurch streichen, bis sich eine Masse weißer Dämpfe entwickelt, die benzoëähnlichen Geruch verbreiten, fährt noch eine Weile damit fort, und setzt die braungefärbte, stark Chlorwasserstoffdämpfe ausstossende Flüssigkeit in Eis oder in Schnee, so sondert sich ein weißer krystallisirter Körper anscheinend in Tafeln ab, welcher stets von einem flüssigen Oele begleitet ist. Dieser Körper wird aber selbst bei einer Temperatur von -5° bis 6° C. so schnell von der Flüssigkeit aufgelöst, oder in ein dickflüssiges, zu Boden sinkendes Oel verwandelt, daß es kaum möglich ist ihn fest zu erhalten. Gießt man aber die Flüssigkeit von der krystallisirten Masse schnell ab, und läßt letztere, indem man das Glas mit Schnee umgiebt, völlig abtröpfeln, so bleibt ein weißes, sehr leichtes Haufwerk von Krystallen zurück, die den Geruch des Terpenthinöls behalten. Die Quantität ist aber, selbst bei angewendeten größeren Mengen, unbedeutend. Uebergießt man hingegen die schnell von der Flüssigkeit getrennten Krystalle gleich mit absolutem Alkohol, so löst sich ein Theil davon unter Ausstossung von Chlorwasserstoffdämpfen auf, es sinkt das erwähnte schwerere Oel zu Boden, und eine krystallinische, blättrige Masse bleibt zurück, die man schnell an einem kühlen Orte abtröpfeln läßt und dann zwischen Löschpapier trocknet. Sie ist zerreiblich und fettig anzufühlen. Uebergießt man das Oel mit absolutem Alkohol und setzt es in flachen Gefäßen der Luft aus, so krystallisirt ein Theil der vorhin erwähnten Masse heraus. Man trennt diese durch bloßes Abgießen und Abtröpfeln von der Flüssigkeit, be-

handelt den Rückstand auf's Neue mit Alkohol, und verwandelt allmählig, bis auf einen geringen Rückstand eines braunen Oels, alle Flüssigkeit in diese feste Substanz, welche man zwischen Löschpapier trocknet. Beide Massen sind in kaltem und warmem Alkohol löslich. In flachen Gefäßen krystallisiren aus der warmen, alkoholischen Flüssigkeit, selbst nach 3- bis 4facher Krystallisation, weisse Nadeln von schönem Seidenglanze, die keine Endspitzen zeigen und einen starken Gehalt von Chlorwasserstoff andeuten. Löst man diese wiederum in Alkohol auf und überläßt sie in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich das oben erwähnte Oel aus, in welchem Krystalle des sub 1 erwähnten Terpenthinölhydrats schwimmen. Ueber die Zusammensetzung dieses Oeles enthalte ich mich vorläufig alles Urtheiles, da ich diese Versuche bei einer günstigen Temperatur mit bedeutenden Massen zu wiederholen und auf gleich zusammengesetzte Oele auszudehnen gedenke. Ich begnüge mich daher mit der Anzeige dieser willkürlichen Bereitung des Terpenthinölhydrats und der Bereitung des andern Körpers.